

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Neue Fluoreszenzfarbstoffe  
mit Anthracen- und Fluoranthengrundgerüst**

vorgelegt von  
Markus Kunze  
aus  
Rothenburg ob der Tauber

2004

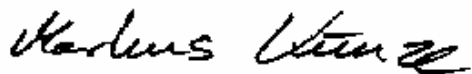
### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. R. Gompper bis März 1999 und danach von Prof. Dr. H. Langhals betreut.

### Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 05.08.2004



Dissertation eingereicht am 11.08.2004

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Langhals

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Knochel

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2004

Die vorliegende Arbeit wurde ab November 1995 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. Rudolf Gompper †  
und  
Prof. Dr. Heinz Langhals

angefertigt.

Ich danke meinem geschätzten Lehrer Prof. Dr. Rudolf Gompper für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die wertvollen Anregungen, seine engagierte Anleitung und für die Freiheit bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Heinz Langhals, der mir eine unkomplizierte Fertigstellung dieser Arbeit ermöglichte.

Dank schulde ich weiterhin allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Light Emitting Devices	1
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>9</b>
2.1	Synthesekonzept	9
2.1.1	Verknüpfung aromatischer Verbindungen über Suzuki-Kupplung	9
2.1.2	Verknüpfung aromatischer Verbindungen über Pyrimidine	11
2.1.3	Synthese der Amidine	12
2.1.4	Synthese der Vinamidiniumsalze	13
2.2	Die Fluoreszenz organischer Verbindungen	16
2.2.1	Absorption und Emission der Benzolderivate	19
2.2.2	Excimere und Exciplexe	20
2.3	9,10-Disubstituierte Anthracenderivate	22
2.3.1	Literaturübersicht	22
2.3.2	Synthesziel	23
2.3.3	Synthese der 9,10-Diaryl-2,6-di- <i>tert</i> -butylanthracene	25
2.3.4	Röntgenstrukturanalysen	29
2.3.5	Synthese der 2,2'-{[(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)} -5,5'-diaryldipyrimidine	33
2.3.6	Diskussion der spektroskopischen Daten	34
2.4	Fluoranthenderivate	41
2.4.1	Literaturübersicht	41
2.4.2	Synthesziele	42
2.4.3	Synthese der 7,10-disubstituierten Fluoranthenderivate	42
2.4.4	Diskussion der spektroskopischen Daten	47
2.4.5	Synthese der 3-substituierten Fluoranthenderivate	57
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>Daten zu Röntgenkristallstrukturanalysen</b>	<b>129</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>



# Verwendete Abkürzungen

Alq	Aluminiumhydrochinolinat
cp	Cyclopentadien
CPAH	cyclopenten-verknüpfte, polycyclische aromatische
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
EL	Elektrolumineszenz
ETL	Elektronentransportschicht
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
LED	Leuchtdiode
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexoxy)- <i>p</i> -phenylenvinylen)
NIR	nahes Infrarot
NLO	nichtlineare Optik
OLED	organische Leuchtdiode
PBD	2-(Biphenyl-4-yl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
PL	Photolumineszenz
POM	3-Methyl-4-nitropyridin-1-oxid
PPBD	(Perylenethinylene- <i>alt</i> -phenylenethinylene)-Copolymer
PPP	Poly( <i>p</i> -phenylene)
PPPV	Poly(phenyl- <i>p</i> -phenylenvinylene)
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylene)
SCF	self-consistent field
SHG	second harmonic generation





# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

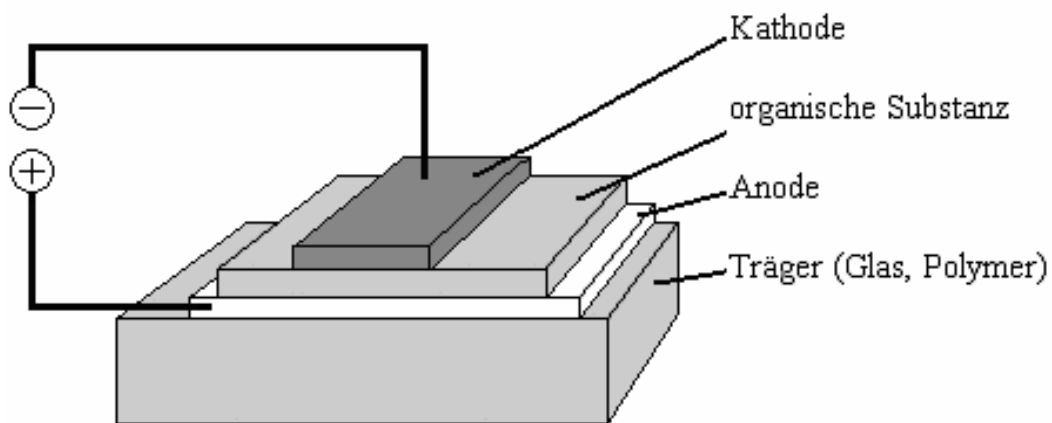
“Materials science“, also die Entwicklung neuer Materialien mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer Herausforderung der interdisziplinär arbeitenden Naturwissenschaftler entwickelt. Dieses fachübergreifende Zusammenwirken zwischen Chemie und Physik war die Grundlage zur Entwicklung organischer Verbindungen mit besonderen optischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften<sup>[1]</sup> Für Anwendungen in der Lasertechnologie sind Verbindungen mit nichtlinear optischen (NLO) Eigenschaften<sup>[2]</sup> und Laserfarbstoffe von Interesse, die für das nahe Infrarot (NIR)<sup>[3]</sup> geeignet sind. So wird die Fähigkeit von 3-Methyl-4-nitropyridin-1-oxid (POM), die Frequenz von Lichtwellen zu verdoppeln (second harmonic generation, SHG<sup>[4]</sup>), seit 1987 kommerziell genutzt. Intensive Forschungsarbeit wird auch auf dem Gebiet molekularer Systeme mit ferromagnetischen Wechselwirkungen geleistet, wie sie in Nitronylnitroxid-Radikalen<sup>[5]</sup> nachgewiesen werden konnten. Die interessantesten Fortschritte erfolgten aber im Bereich der organischen Leuchtdioden (OLEDs).

## 1.1 Light Emitting Devices

In Leuchtdioden (LEDs) macht man sich den Effekt der Elektrolumineszenz (EL) zunutze. Durch Anlegen einer Spannung an ein halbleitendes Material werden negative Ladungsträger (Elektronen) in das Leitungsband und positive Ladungsträger (Defektelektronen oder sog. Elektronenlöcher) in das Valenzband injiziert. Unter Einfluss des Feldgradienten werden diese Ladungsträger zueinander getrieben und können im Emittermaterial zu Singulett- und Triplett-Excitonen kombinieren. Diese angeregten Zustände unterscheiden sich nicht von den angeregten Zuständen der Photolumineszenz (PL). Relaxiert ein Singulett-Exciton kommt es zur Emission von Licht.

Auf dem Gebiet der LEDs spielen die konventionellen III-V-Halbleitersysteme die führende Rolle, da anorganische Leuchtdioden in allen Grundfarben durch ausgereifte Techniken billig herstellbar sind. Hingegen wurde der schon vor über 50

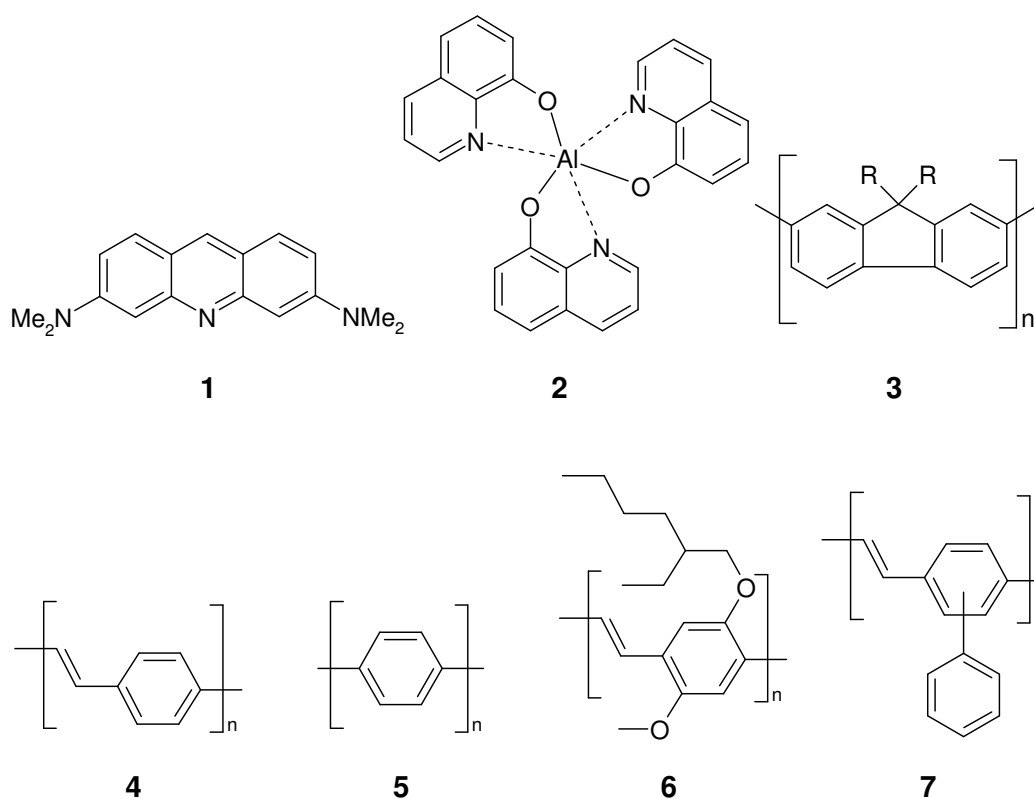
Jahren<sup>[6]</sup> beobachteten EL in organischen Materialien zunächst keine anwendungstechnische Bedeutung zugemessen, da LEDs aus organischen Materialien nicht an die Eigenschaften der anorganischen LEDs heranreichen konnten. Auch in den ab 1963 beschriebenen intensiven Untersuchungen der EL von Einkristallen des Anthracentyps<sup>[7],[8]</sup> standen vornehmlich Grundlagenfragen und weniger Anwendungen im Vordergrund.



**Abb. 1** Schematischer Aufbau einer Einschicht-LED. Werden die Metall- und die ITO-Elektrode strukturiert, kann man einzelne Lumineszenzpunkte ansteuern

Doch mit der durch die in den letzten 20 Jahren extreme Miniaturisierung und Verbilligung im Bereich der Halbleitertechnologie einhergehenden Verbreitung elektronischer Produkte, entsteht ein Bedarf an Bauteilen, die durch herkömmliche Techniken nicht herstellbar sind. Zum Beispiel sind durch die räumliche Beschränktheit und die Sprödigkeit der anorganischen LEDs effiziente, großflächige, flexible, selbstleuchtende LED-Farbd Displays als Ersatz für die energiefressenden und sperrigen Elektronenröhrenbildschirme nicht machbar. Für diese Anwendungen wurden ab Mitte der achtziger Jahre organische Leuchtdioden entwickelt<sup>[9],[10]</sup>, wobei man sich zunächst auf molekulare Systeme konzentrierte. So ließen sich großflächige Dioden herstellen, deren Farbe man durch Veränderung der organischen Luminophore tunen konnte. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Devices. Die Anode besteht aus einer auf einem transparenten Träger (Glas oder Polymerfolie) aufgetragenen ITO (Indium-Zinn-Oxid) Schicht, die elektrisch leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich ebenfalls transparent ist. Die Kathode besteht aus einem Metall mit geringer Austrittsarbeit (Ca, Al, K). Zwischen

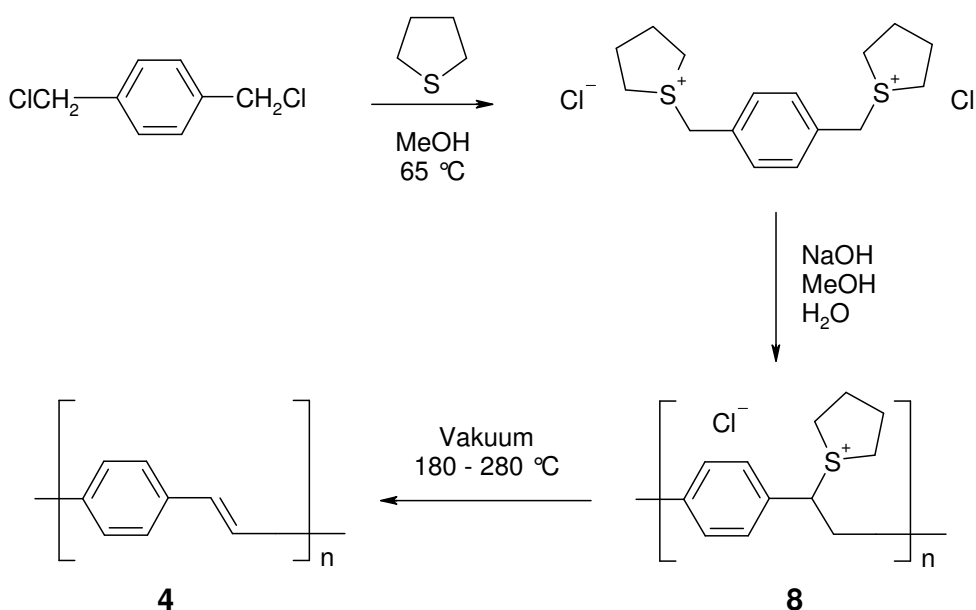
den Elektroden befindet sich die aktive Schicht. Diese besteht aus einer amorphen organischen Substanz, die im Hochvakuum auf die ITO-Elektrode aufgedampft wird. Die dadurch hergestellten Schichten weisen eine sehr hohe Reinheit auf, da die Vakuumsublimation auch als zusätzlicher Reinigungsschritt dient. Jedoch ist das Verfahren apparativ aufwendig und nur auf eine begrenzte Anzahl von organischen Verbindungen übertragbar (Beispiele s. Abb. 2).



**Abb. 2** Beispiele für in LEDs verwendete monomere (**1** und **2**) und polymere (**3** – **7**) organische Luminophore. Acridin-Orange<sup>[6]</sup> (**1**), Aluminiumhydrochinolinat<sup>[9]</sup> (Alq) (**2**), Poly(9,9-dialkylfluorene)<sup>[11]</sup> (**3**), Poly(p-phenylvinyl) (PPV)<sup>[12]</sup> (**4**), Poly(p-phenylene) (PPP)<sup>[13]</sup> (**5**), Poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexoxy)-p-phenylvinyl) (MEH-PPV)<sup>[14]</sup> (**6**), Poly(phenyl-p-phenylvinyl) (PPPV)<sup>[22][15]</sup> (**7**).

Außerdem ist es kaum möglich, homogene Mischungen zweier verschiedener Luminophore in einer Schicht zu erhalten um Mischungen mit neuen Eigenschaften zu erzeugen. Nachdem R.H. Friend *et al.* den Einsatz von  $\pi$ -konjugierten Polymeren (Beispiele s. Abb. 2) als aktive Substanzen in OLEDs beschrieben hatten<sup>[16]</sup>, setzte eine rasante Entwicklung im Bereich der organischen Leuchtdioden ein.  $\pi$ -Konjugierte Polymere sind Halbleiter mit Bandabständen zwischen 3.5 und 1 eV.

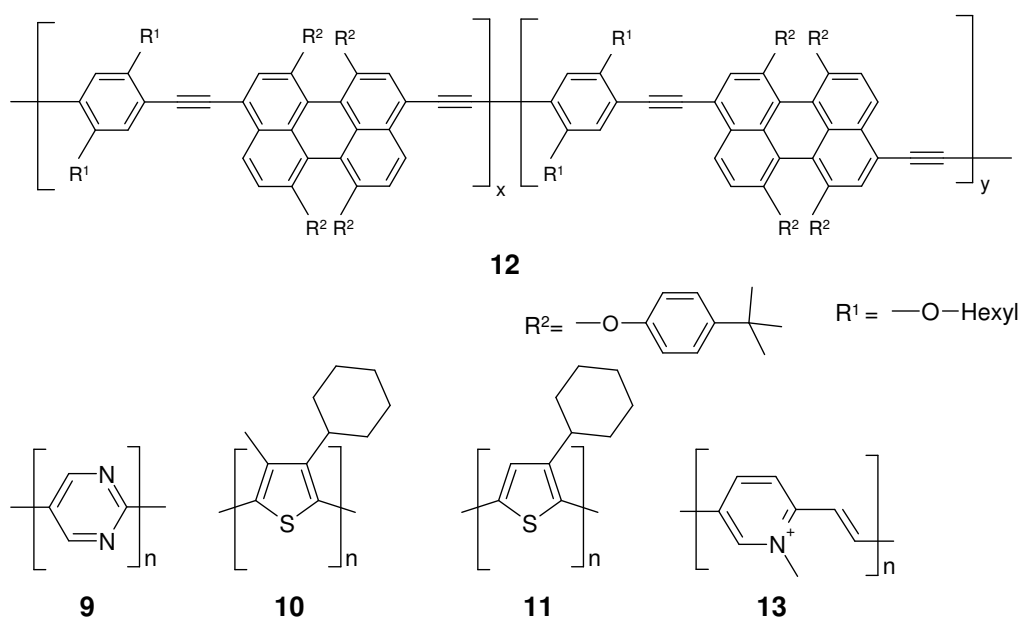
Unmodifizierte konjugierte Polymere, wie z.B. Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV), sind nicht löslich, nicht schmelzbar und daher schwer zu verarbeiten und kaum zu reinigen. Um aber die benötigten, dünnen Filme (100 – 300 nm) mit geringem Aufwand herstellen zu können, verwendet man ein anderes Verfahren, genannt *spin coating*<sup>[17]</sup>. Dazu benötigt man eine Lösung der aufzutragenden Substanz in einem flüchtigen organischen Lösemittel. Diese Lösung wird auf die, auf einem Drehteller rotierende Anode aufgebracht. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit, der Lösungskonzentration und des Lösemittels, lässt sich die Schichtdicke exakt einstellen. Für diese Methode können entweder lösliche Vorpolymere verwendet werden, die nach dem *spin-coating* durch Pyrolyse im Vakuum in konjugierte Polymere umgewandelt werden (s. Abb. 3), oder man setzt mit löslich machenden Gruppen substituierte konjugierte Polymere, wie z.B. Poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexoxy)*p*-phenylenvinylen) (MEH-PPV) (**6**) ein.



**Abb. 3** Schema der Herstellung von Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV)<sup>[18],[19],[20]</sup> (**4**). Das bei der Polymerisierungsreaktion entstehende Sulfoniumsalz **8** ist leicht löslich und im *spin-coating* Verfahren auf einen Träger auftragbar. Anschließend wird der Träger mit dem Film erhitzt, es bildet sich unter Abspaltung von Tetrahydrothiophen und HCl das gewünschte gelb fluoreszierende Polymer **4**, dessen Fluoreszenzmaxima bei 551 nm und bei 520 nm liegen<sup>[21]</sup>.

Ein Nachteil dieser so hergestellten dünnen Schichten von Polymeren ist ihre geringere Reinheit im Vergleich zu den amorphen Systemen. Zum Einen entstehen

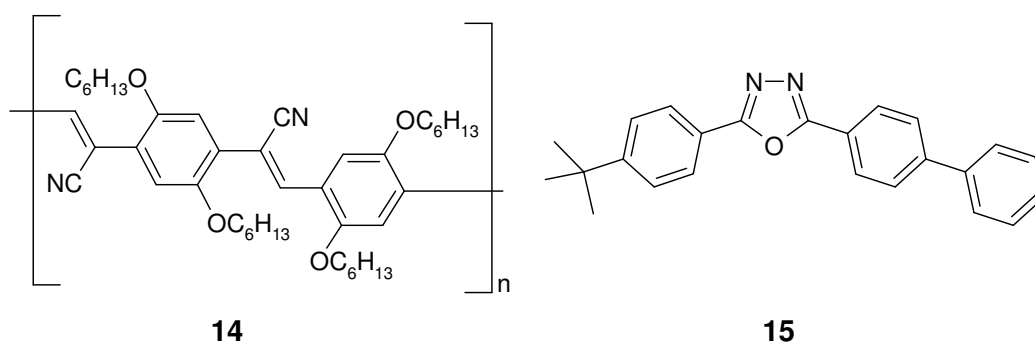
bei der Polymerisierungsreaktion, falls es sich wie in Abb. 3 um eine Polykondensation handelt, Nebenprodukte, die nicht immer vollständig aus dem Polymer entfernenbar sind. Zum Anderen treten bei Polymerisationsreaktionen immer Nebenreaktionen auf, die zum Kettenabbruch oder zu Fehlstellen im Polymer führen. Fehlstellen in der aktiven Schicht können als Zentren für strahlungslose Relaxation der gebildeten Excitonen dienen und so die Quantenausbeute der Leuchtdiode herabsetzen. Ein Vorteil dieser polymeren Systeme ist die Möglichkeit, großflächige Filme schnell und billig herzustellen. Außerdem kann die Emissionswellenlänge durch geringe Änderungen am Polymer in einem weiten Bereich durchgestimmt werden. So zeigt das Polythiophen **11** grüne<sup>[17]</sup>, das methylierte Derivat **10** dagegen blaue EL<sup>[22]</sup>.



Die Emissionswellenlänge kann auch durch Zumischung geringer Mengen (1 – 5 %) eines zweiten Chromophors (doping) verändert werden. Dabei können sowohl monomere als auch polymere Chromophore verwendet werden. Wird das blau emittierende Polymer **3** mit 2 % des rot fluoreszierenden (Perylenethinylene-*alt*-phenyleneethinylene)-Copolymers PPBD (**12**) dotiert, so emittiert die Polymermischung durch Energietransfer nur noch im roten Wellenlängenbereich<sup>[23]</sup>.

Neben der emittierten Wellenlänge ist der Wirkungsgrad eine weitere wichtige Kennzahl einer Leuchtdiode. Der Wirkungsgrad wird dabei von vielen

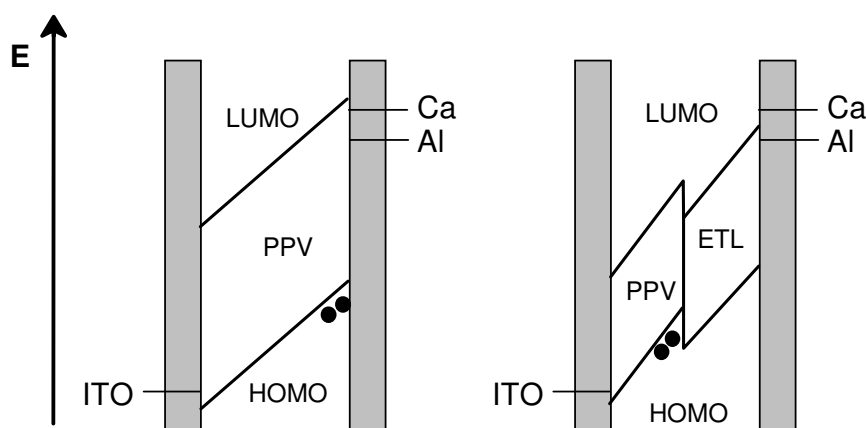
Systemparametern (Quantenausbeute des aktiven Materials, Effizienz der Ladungsträgerinjektion, Position der Kombinationszone etc.) bestimmt. Ein qualitativ besseres Polymer ergibt ebenso wie die Optimierung des entsprechenden Materials für die Kathode (Ca, Mg, Al etc.) einen höheren Wirkungsgrad. Da die verwendeten organischen Verbindungen eine geringe Elektronenaffinität zeigen, haben die injizierten Löcher eine höhere Beweglichkeit als die Elektronen. Deswegen kombinieren die Ladungsträger bevorzugt in der Nähe der Metallkathode, wobei eindiffundierte Metallatome des Kathodenmaterials als Fluoreszenzquencher dienen können und die Effizienz des Devices herabsetzen. Um diese Probleme zu umgehen, kommen statt der einfachen Einschicht-Devices<sup>[24]</sup> (s. Abb. 1) vermehrt Mehrschicht-Devices zum Einsatz<sup>[25],[26]</sup>.



**Abb. 4** Beispiele für in LEDs verwendete Elektronentransportschichten (ETL): ein nitrilsubstituiertes Derivat von PPV<sup>[27],[28]</sup> **14** und 2-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD)<sup>[29]</sup> (**15**).

In Abb. 5 sind die energetischen Verhältnisse eines Einschicht-Devices und eines Zweischicht-Devices gegenübergestellt. Im Folgenden sollen am Schema des Einschicht-Devices (Abb. 5, links) die Prozesse in der OLED skizziert werden: nachdem die Elektronen an der rechten Elektrode die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau des Metalls (Ca oder Al) überwunden haben, bewegen sie sich im LUMO des organischen Materials (in diesem Beispiel PPV) auf die Anode zu. Auf der anderen Seite zieht die ITO-Anode Elektronen aus dem HOMO des Polymers, die dabei entstehenden Elektronenlöcher bewegen sich im HOMO auf die Kathode zu. Durch die höhere Beweglichkeit der Elektronenlöcher im Vergleich zu den Elektronen konzentrieren sich die Löcher an der Kathodenseite. Die negativen Folgen dieses Effekts wurden oben beschrieben.

Beim Zweischicht-Device (Abb. 5, rechts) befindet sich zwischen dem EL-Material und der Metallkathode eine zusätzliche Schicht, die Elektronentransportschicht (ETL). Die ETL besteht aus einem Material, dessen HOMO und LUMO energetisch tiefer liegen als die Orbitale des Polymers (Beispiele s. Abb. 4). Dadurch kann einerseits auf der Kathodenseite das leichter zu verarbeitende Metall Aluminium statt Calcium verwendet werden. Andererseits konzentrieren sich die Elektronenlöcher an der Energiebarriere zwischen den Schichten und „warten“ hier auf die Elektronen. Die Rekombination von Elektron und Elektronenloch findet also bevorzugt an einer definierten Stelle und entfernt von der Kathode statt.



**Abb. 5** Schematische Darstellung der Energieniveaus von HOMO und LUMO am Beispiel des Polymers PPV und der Fermi-Niveaus der Metalle und Metalloxide in einem Einschichtdevice (links) und in einem Zweischicht-Device (rechts). Durch eine geeignete Elektronentransportschicht (ETL) kann die Ladungsträgerinjektion an der Kathode erleichtert werden und die Elektronenlöcher (●) konzentrieren sich an der Grenze zwischen den Schichten.

Ein anderer viel versprechender Ansatz, das Problem der niedrigen Elektronenbeweglichkeit in der organischen Substanz und der damit verbundenen geringen Effizienz der LEDs zu umgehen, ist die Verwendung von Polymeren und Oligomeren mit hohen Elektronenaffinitäten. Besonders interessant sind dabei aza-substituierte Aromaten. So wurde z.B. Poly(methylpyridiniumvinyl) (**13**), ein isoelektronisches Analogon zu PPV, von Marsella<sup>[30]</sup> synthetisiert und auf Lumineszenzeigenschaften hin untersucht. Auch das von Yamamoto vorgestellte Poly(pyrimidin-2,5-diyl)<sup>[31]</sup> (**9**) zeigt das Interesse der Materialwissenschaft an diesen elektronenarmen stickstoffhaltigen Systemen.

Auf Grund dieser Erkenntnisse ergibt sich als Aufgabenstellung dieser Arbeit:

- Die Synthese von Molekülen mit ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systemen ausgehend vom Anthracen- bzw. Fluoranthengrundkörper und die Untersuchung ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehung anhand spektroskopischer Daten.
- Die Synthese elektronenarmer Oligoazaphenylene, die durch ihre Redox Eigenschaften vorteilhaft in Hinblick auf Elektrolumineszenzanwendung erscheinen.
- Die Synthese möglichst intensiv emittierender Verbindungen mit einer starken Stokes Verschiebung und einer hohen Quantenausbeute.



## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Synthesekonzept

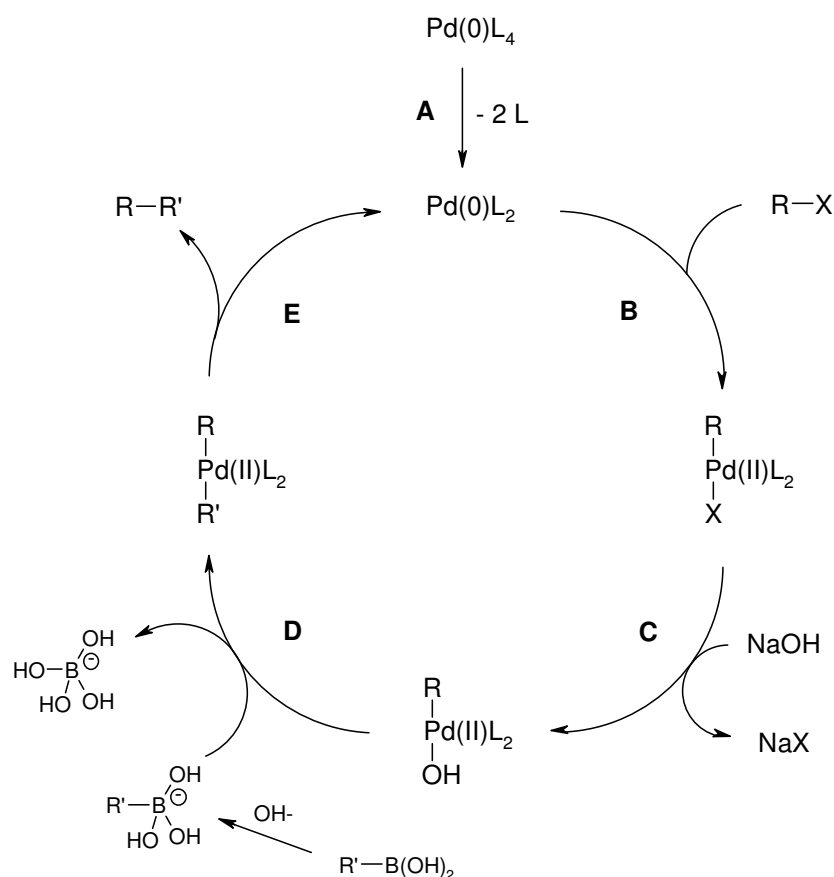
Aromatische Verbindungen sind für Elektrolumineszenzanwendungen von besonderer Bedeutung: einerseits wegen ihrer reversiblen Redoxpotentiale, durch die eine Beweglichkeit der Ladungsträger ermöglicht wird, andererseits wegen ihrer relativ hohen Stabilität gegen Umwelteinflüsse wie Temperatur, Sauerstoff oder Feuchtigkeit.

Für diese Anwendungen sind besonders miteinander verknüpfte Aromaten von Interesse. Die häufigste angewendete Methode zur Verknüpfung zweier Aromaten ist die metallkatalysierte Kupplung<sup>[32],[33],[34]</sup> zu Biarylen bzw. zu Oligoarylsystemen. Die reduktive Dimerisierung zweier Aryliodide durch frisch gefälltes Kupfer nach Ullmann<sup>[35],[36]</sup> ist die älteste Methode zur Herstellung von symmetrischen Biphenylderivaten. Jedoch liefert diese Methode nur bei elektronenarmen aromatischen Iodiden gute Ausbeuten. Die Ullmann-Reaktion wurde auch auf die Herstellung asymmetrischer Biarylsysteme ausgeweitet<sup>[37]</sup>. Diese Kreuzkupplungen sind durch die Anwendung des „Nucleophilie-Elektrophilie-Prinzips“ wesentlich besser zu steuern. Dabei lässt man eine nucleophile Metallarylverbindung mit einem elektrophilen Arylhalogenid unter Übergangsmetallkatalyse reagieren. Die Metallverbindungen lassen sich aus den Arylhalogeniden durch Metall-Halogen-Austausch, eventuell gefolgt von einer Transmetallierung, leicht herstellen. Metallarylverbindungen die Verwendung finden, sind unter anderem Organozinnverbindungen (Stille-Reaktion<sup>[38],[39]</sup>), Arylboronsäuren (Suzuki-Reaktion<sup>[40],[41],[42]</sup>) und Grignardverbindungen (Kumada-Reaktion<sup>[43],[44],[45]</sup>).

#### 2.1.1 Verknüpfung aromatischer Verbindungen über Suzuki-Kupplung

Während die Kumada-Reaktion in Hinblick auf Substituenten die größten Einschränkungen aufweist, da Grignardverbindungen sowohl mit Nitril- und Carbonylgruppen als auch mit Pyrimidinderivaten reagieren, hat man bei der

Stille-Reaktion relativ freie Hand bei der Wahl der Substrate. Nachteilig ist bei beiden Reaktionen, dass die verwendeten organometallischen Reagenzien luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind; Organozinnverbindungen sind darüber hinaus auch giftig. Diese Probleme kann man durch Einsatz der Organoborverbindungen umgehen. Die Suzuki-Reaktion ist eine palladiumkatalysierte Reaktion, bei der die Organoboronsäure unter Beteiligung von zwei Äquivalenten Base mit Arylhalogeniden zur Reaktion gebracht wird.

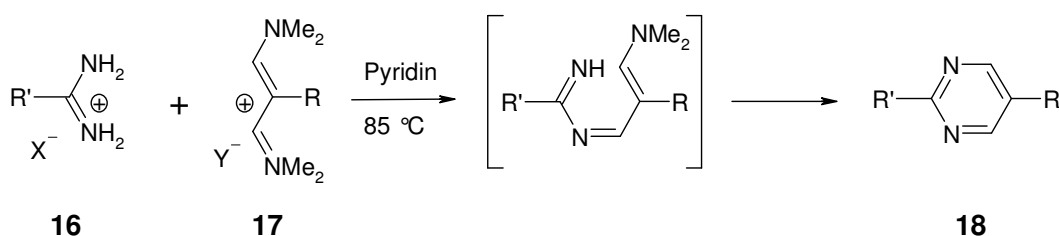


**Abb. 6** Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung. Die einzelnen Schritte (A – E) werden im Text beschrieben; R, R' = Aryl, X = Halogenid.

Der Mechanismus der Suzuki-Reaktion lässt sich mit einem Katalysezyklus beschreiben (s. Abb. 6). Im ersten Schritt (A) wird aus dem eingesetzten Katalysator  $\text{Pd(0)L}_4$  die koordinativ ungesättigte Verbindung  $\text{Pd(0)L}_2$  gebildet. An diesen ungesättigten Komplex erfolgt die *oxidative Addition* (B) des Arylhalogenids R-X. Der dabei entstandene Pd(II)-Komplex ist allerdings zu wenig reaktiv um direkt mit der Boronsäure zu reagieren. Deswegen wird in einem weiteren Schritt, dem

*methatetischen Ersatz* (C) zunächst das Halogenid des Komplexes gegen ein Hydroxid getauscht. Die dabei gebildete Palladium-Sauerstoff-Bindung ist polarer als die ursprüngliche Palladium-Halogen-Bindung, wodurch der entstandene Palladiumkomplex eine ausreichend große Elektrophilie besitzt um die Boronsäure anzugreifen. Bei diesem Schritt, der *Transmetallierung* (D) wird der Arylrest R' der Boronsäure vom Bor auf das Palladium des Katalysators übertragen. Im letzten Schritt wird das Syntheseprodukt R-R' durch *reduktive Eliminierung* (E) abgespalten und der Katalysator regeneriert.

### 2.1.2 Verknüpfung aromatischer Verbindungen über Pyrimidine



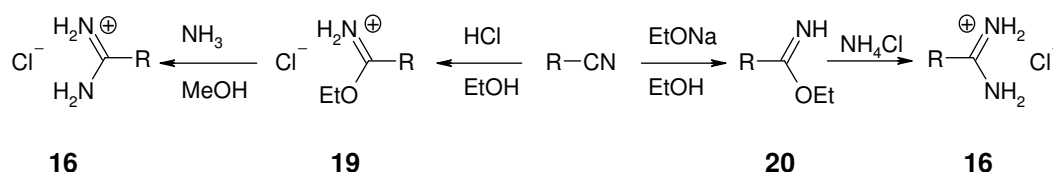
**Abb. 7** Kondensation eines Amidiniumsalzes **16** mit einem Vinamidiniumsalz **17** zum 2,5-disubstituierten Pyrimidin **18**.

Ein alternativer Weg zur Herstellung von Oligoarylsystemen stellt die Kondensation von Amidinen **16** mit Vinamidiniumsalzen **17** dar, die zu Heteroaromaten führt (s. Abb. 7). Diese Reaktion liefert 2,5-disubstituierte Pyrimidinderivate **18** in guten bis sehr guten Ausbeuten<sup>[46],[47],[48]</sup>. Außerdem wird das gebildete aromatische System bei der Verknüpfung um eine zusätzliche Aryleinheit verlängert. Darüber hinaus besitzt Pyrimidin in Hinblick auf Elektrolumineszenzanwendungen im Vergleich zu Benzol noch den großen Vorteil, als Akzeptor das Reduktionspotential des Kondensats zu senken und somit die Elektroneninjektion in und den Elektronentransport durch die Substanz zu erleichtern. Die guten Akzeptoreigenschaften der Pyrimidine erhöhen die Langzeitstabilität des Materials, da es unempfindlicher gegenüber Luftsauerstoff ist. Über das Singulett im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zwischen 9.5 und 10.0 ppm in [D]-Trifluoressigsäure lassen sich die Produkte auch leicht identifizieren.

### 2.1.3 Synthese der Amidine

Amidine **16** sind nicht nur häufig vorkommende Strukturelemente in Naturstoffen, sondern auch wertvolle Ausgangsstoffe für Heterocyclensynthesen<sup>[49],[50]</sup> und werden schon seit langer Zeit untersucht. Die Amidine leiten sich von den Säureamiden ab: an der Stelle des Sauerstoffs in der Amidgruppe steht eine Iminogruppe<sup>[51]</sup>. Die ersten präparativen Beiträge zu dieser Substanzgruppe gehen auf A. Pinner<sup>[52]</sup> zurück. Von den vielen Methoden, die zur Herstellung von Amidinen beschrieben wurden, kommen für die geplanten Synthesen im Wesentlichen nur drei in Frage, da man für die Kondensation zu Pyrimidinen unsubstituierte Amidinbasen benötigt. Bei diesen drei Synthesemethoden handelt es sich um die Pinner-Reaktion, ihre basische Variante und um die Synthese persilylierter Amidine mit Lithium-hexamethyldisilazan.

#### 2.1.3.1 Pinner-Reaktion



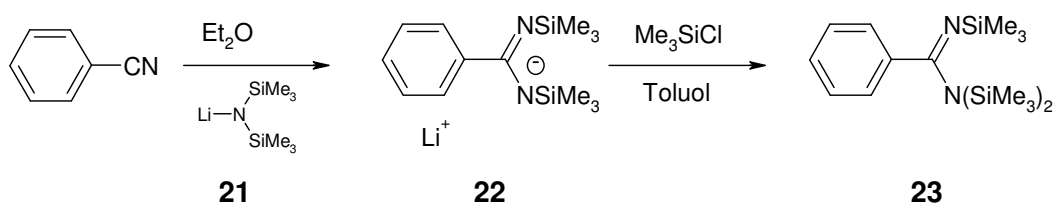
**Abb. 8** Herstellung der Amidiniumhydrochloride **16** ausgehend vom Nitril über die Pinner-Reaktion (links) und über die basische Pinner-Variante (rechts).

Das Standardverfahren zur Herstellung von Amidinen ist die Pinner-Reaktion<sup>[53],[54]</sup>, also die Umsetzung von Nitrilen mit Chlorwasserstoffgas in trockenem Ethanol und die anschließende Aminolyse der entstandenen Imidsäureesterhydrochloride **19** (s. Abb. 8, links).

Bei der basischen Variante (s. Abb. 8, rechts) werden die Nitrile durch Reaktion mit Alkoholaten in Imidsäureester **20** überführt, welche bei der Aminolyse die Amidine **16** liefern<sup>[55]</sup>. Man kann hierbei auf den unbequemen Einsatz von Chlorwasserstoffgas verzichten, außerdem sind die intermediär entstehenden freien Imidsäureester **20** weniger hydrolyseempfindlich als die bei der sauren Variante entstehenden Imidsäureesterhydrochloride **19**<sup>[56]</sup>. Jedoch ist die Einsatzmöglichkeit der basischen Variante begrenzt. Während z.B. die Umsetzung von Terephthalsäuredinitril mit Natriummethanolat in Methanol nur zu einem Gemisch aus Mono- und

Bisimidsäuremethylester führt, erhält man bei der Verwendung von Chlorwasserstoffgas in Ethanol ausschließlich den gewünschten Bisimidsäuremethylester<sup>[52]</sup>.

### 2.1.3.2 Herstellung persilylierter Amidine mit Lithiumhexamethyldisilazan



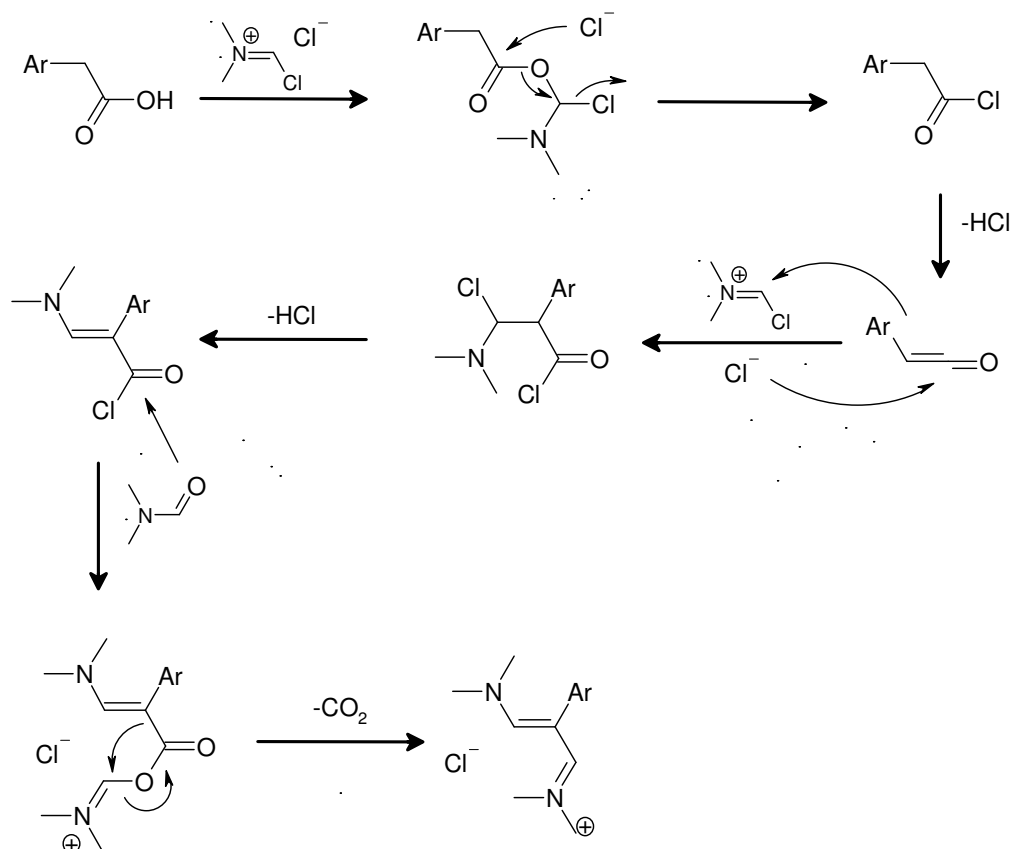
**Abb. 9** Herstellung des persilylierten Benzamidins **23** durch Addition von Lithiumhexamethyldisilazan (**21**) an Benzonitril und anschließender Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid.

Eine Möglichkeit, die Einschränkung der basischen Pinner-Reaktion in Bezug auf die Umsetzung mehrfach cyansubstituierter Substraten zu umgehen, ohne auf den unbequemen Einsatz von Chlorwasserstoffgas angewiesen zu sein, bietet die Synthese persilylierter Amidine mit Lithiumhexamethyldisilazan (**21**) (s. Abb. 9). Diese von Sanger<sup>[57]</sup> beschriebene Reaktion wird an Benzonitril in Ether durchgeführt. Es bildet sich das entsprechende Amidinat anion **22**, welches mit Trimethylsilylchlorid in Toluol zum gewünschten persilylierten Benzamidin **23** umgesetzt werden kann. Mit dieser Methode gelingt auch die Synthese mehrfach amidinsubstituierter, persilylierter Systeme, wie Terephthalsäurebisamidin<sup>[58]</sup> oder 1,3,5-Benzol-tri-carboxamidin<sup>[59]</sup> in guten Ausbeuten. Die persilylierten Amidine können analog dem in Abb. 7 beschriebenen Weg unter Zusatz von Kaliumfluorid in Pyridin mit Vinamidiniumsalzen zu den gewünschten Pyrimidinen kondensiert werden.

### 2.1.4 Synthese der Vinamidiniumsalze

Die Abkürzung Vinamidiniumsalz<sup>[60]</sup> steht für vinyloges Amidiniumsalz und bezeichnet die 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-prop-1-en-3-iminiumsalze, also die einfachsten Vertreter der Cyaninfarbstoffe. Die Vinamidiniumsalze sind wertvolle C3-Synthesebausteine, da sie sowohl mit elektrophilen, als auch mit nucleophilen

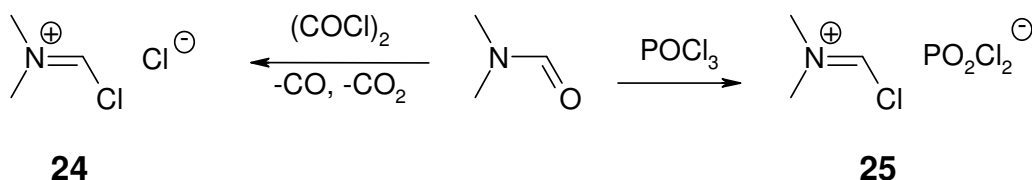
Substraten reagieren können und einen regenerativen Charakter<sup>[60]</sup> besitzen, also eher zu Substitutions- als zu Additionsreaktionen neigen. So lassen sich ausgehend



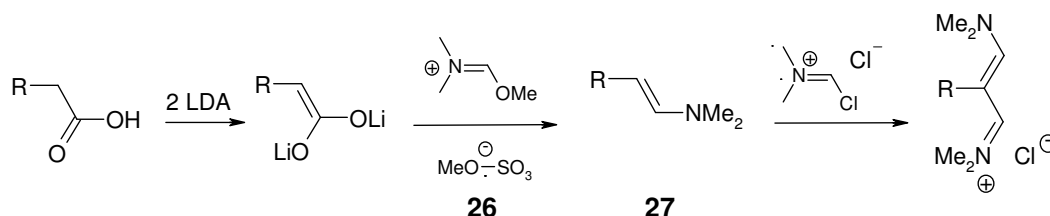
**Abb. 10** Möglicher Verlauf der Vilsmeier-Synthese von Vinamidiniumsalzen aus Arylessigsäuren. Die Arylessigsäure reagiert mit einem Äquivalent Vilsmeier-Reagens zum reaktiveren Säurechlorid, so dass insgesamt zwei Äquivalente Vilsmeier-Reagens verbraucht werden.

von Vinamidiniumsalzen z.B. Pyrazole<sup>[61]</sup>, Pyridine<sup>[62]</sup>, Pyrene<sup>[60]</sup> und Phenole<sup>[63]</sup> herstellen. Aufgrund dieses hohen synthetischen Potentials wurden im Lauf der Zeit eine Vielzahl von Präparationsmethoden für Vinamidiniumsalze ausgearbeitet. So lässt sich der Grundkörper, das Trimethiniumsalz aus Propagylaldehyd und Dimethylamin herstellen<sup>[64]</sup>, Derivate erhält man aus  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen<sup>[65],[66]</sup> oder deren Acetalen<sup>[67],[68],[69],[70]</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 2-substituierten Vinamidiniumsalze **17** werden durch Vilsmeier-Haack-Arnold-Formylierung von substituierten Essigsäuren hergestellt. Das reaktive Agens bei dieser Formylierung ist der Vilsmeier-Haack-Komplex, das aus DMF und Phosphoroxychlorid bei 0 °C gebildete N,N-Dimethylchlormethaniminium-

dichlorphosphat (**25**). Damit lassen sich Halogenessigsäuren<sup>[71],[72],[73]</sup>, Arylessigsäuren<sup>[74]</sup>, Arylsulfonylessigsäuren<sup>[75]</sup>, Cyanessigsäure<sup>[63]</sup> und Malonsäure<sup>[76]</sup> zu Vinamidiniumsalzen umsetzen.



Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht zweifelsfrei geklärt, einige Ergebnisse deuten jedoch auf Ketene als Intermediate hin<sup>[76]</sup> (Abb. 10). Präparativ wird dabei zu einem Überschuss DMF unter Eiskühlung Phosphorylchlorid getropft, anschließend wird die Essigsäure zugegeben und die Reaktionsmischung bei 90 °C für 12 Stunden gerührt. Die so erhaltenen Vinamidiniumchloride sind allerdings hygroskopisch und werden mit einem Überschuss Natriumperchlorat in die stabileren Perchlorate überführt.

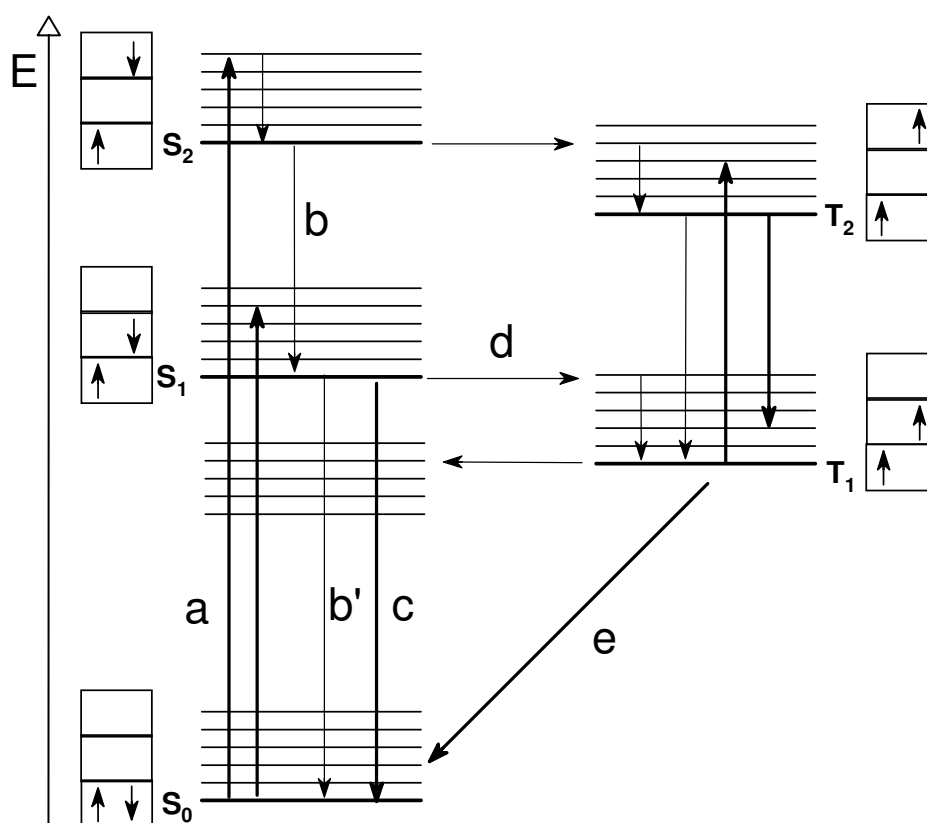


Falls die Reaktivität des Vilsmeier-Reagens **25** nicht ausreicht, setzt man DMF mit Oxalylchlorid unter denselben Bedingungen um und erhält das reaktivere Dimethylchlormethaniminiumchlorid (**24**). Allerdings versagt die Vilsmeier-Haack-Arnold-Formylierung beim Versuch, Vinamidiniumsalze aus sehr elektronenreichen Arylessigsäuren wie z.B. 2-Thiophenessigsäure herzustellen, da diese bevorzugt am Ring formyliert werden. Auch bei sterisch stark gehinderten Arylessigsäuren, wie z.B. der 1-Mesitylessigsäure kann auf diesem Weg kein Vinamidiniumsalz hergestellt werden. In diesen Fällen führt die von R. Knorr<sup>[77]</sup> beschriebene Methode zur Herstellung von Vinamidiniumsalzen zum Erfolg. Dabei wird die substituierte Essigsäure unter Verwendung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) und N,N-Dimethylmethoxy-methaniminiummethylsulfat (**26**) in das entsprechende Enamin **27**

überführt, welches schon bei tiefen Temperaturen mit dem Vilsmeier-Reagens zum Vinamidiniumsalz reagiert.

## 2.2 Die Fluoreszenz organischer Verbindungen

Die elektronischen Eigenschaften von Molekülen hinsichtlich Absorption und Fluoreszenz lassen sich gut anhand des Jablonski Termschemas beschreiben (Abb. 11). Hier werden die ablaufenden physikalischen Prozesse und die Lebensdauern der Zustände zusammengefasst, mit deren Hilfe sich die Lage, Intensität und Form der Spektralbanden von Absorption und Emission gut erklären lassen<sup>[78]</sup>.

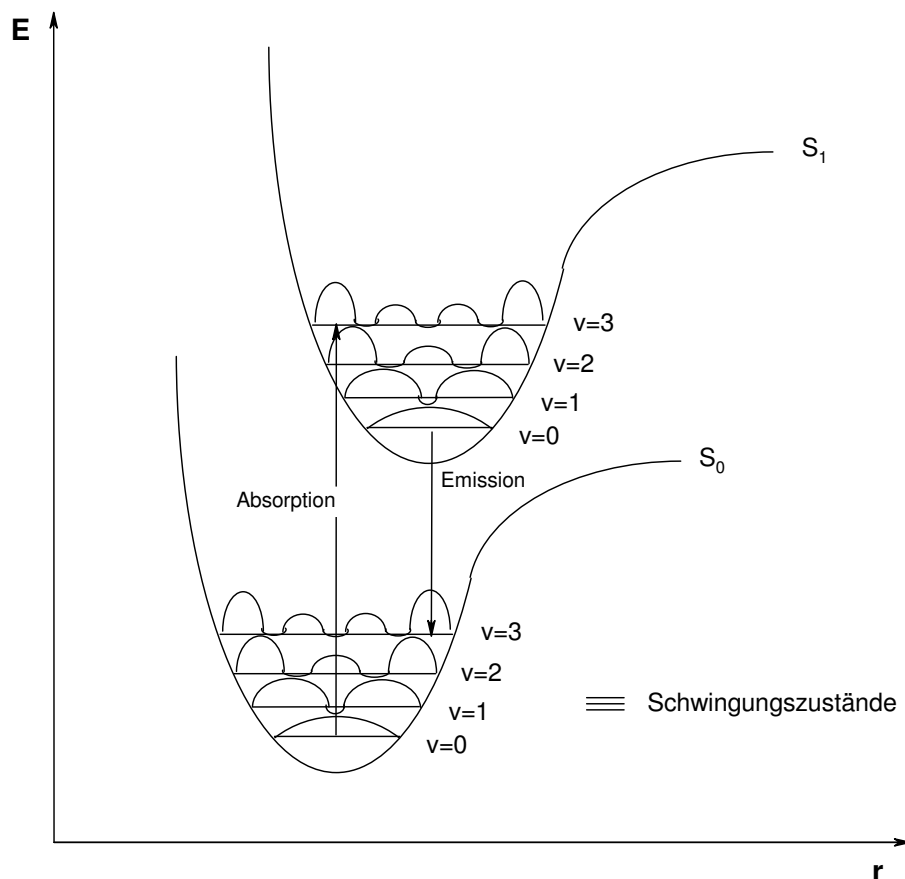


**Abb. 11** Jablonski Schema mit der Darstellung des elektronischen Grundzustands (S<sub>0</sub>), zweier angeregter elektronischer Zustände (S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub>), und zweier Triplettzustände (T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub>). Fette Pfeile (→) zeigen die strahlenden Übergänge, dünne Pfeile (→) die nichtstrahlenden Übergänge. Über den elektronischen Zuständen (—) liegen die Schwingungsniveaus (—). Die Übergänge (a - e) werden im Text beschrieben.

Durch Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge wird ein Elektron aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S<sub>0</sub> in einen höher angeregten Zustand S<sub>n</sub> angehoben (a, Abb. 11). Diese Anregung erfolgt sehr rasch innerhalb von ca. 10<sup>-15</sup> s.



Nach dem Frank-Condon-Prinzip<sup>[79]</sup> findet der Übergang senkrecht, d.h. ohne Änderung der Atomabstände, in das Schwingungsniveau in dem die Schwingungswellenfunktion die maximale Amplitude hat (Abb. 12) statt. Dies entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang. Übergänge in andere Schwingungsniveaus des angeregten Zustands finden auch statt, haben aber geringere Intensität. Diese Übergänge bilden zusammen mit dem intensivsten Übergang die Feinstruktur der Absorptionsspektren. Der angeregte Zustand ist instabil und deaktiviert strahlungslos sehr schnell ( $10^{-13} - 10^{-12}$ s) in den Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  (b, Abb. 11). Der  $S_1$ -Zustand hat eine Lebensdauer von  $10^{-11} - 10^{-7}$  s und ist damit relativ langlebig.

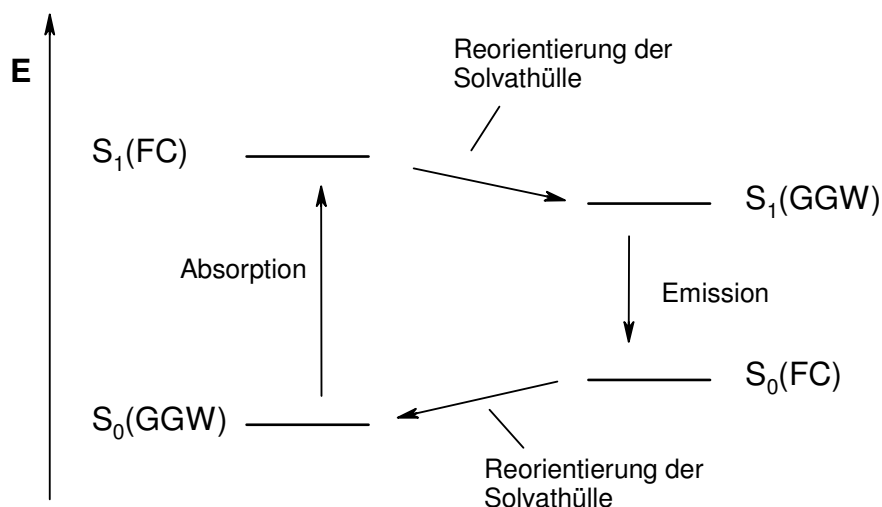


**Abb. 12** Potentialkurven des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus; Frank-Condon-Prinzip der Übergänge für Absorption und Emission.

Der elektronisch angeregte Zustand kann seine Energie über drei verschiedene, konkurrierende Prozesse wieder abgeben:

- 1.) durch „thermischen Abbau“ der Anregungsenergie (b', Abb. 11)
- 2.) durch Fluoreszenz (c, Abb. 11)
- 3.) durch Phosphoreszenz (e, Abb. 11).

Im ersten Fall wird die Anregungsenergie in Wärmeenergie umgewandelt und geht in die Freiheitsgrade der Schwingung, Rotation und Translation der Moleküle in der Umgebung über. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das angeregte Molekül an einer chemischen Reaktion teilnimmt; hier spricht man von Photochemie.



**Abb. 13** Beeinflussung der Energie der Emission von der Reorientierung der Solvathülle (GGW = Gleichgewichts-Zustand; FC = Frank-Condon-Zustand)

Im Fall der Phosphoreszenz geht das Molekül aus dem angeregten Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand über. Dieser Vorgang heißt *Intersystem Crossing* (d) und ist ein Weg zur Fluoreszenzlöschung. Dieser Übergang ist mit einem Wechsel der Multiplizität verbunden, somit spin-verboten<sup>[80]</sup> und aus diesem Grund sehr langsam ( $10^{-5}$  -  $10$  s), wird aber durch schwere oder paramagnetische Atome im Molekül gefördert. Im Triplett-Zustand findet zunächst ebenfalls eine strahlungslose Energieabgabe bis zum Schwingungsgrundzustand statt. Von dort aus kann die Energie durch Phosphoreszenz (e, Abb. 11) abgegeben werden. Da die  $T_1$ -Lebensdauer  $10^{-4}$  –  $10^2$  s beträgt, tritt die Phosphoreszenz nur auf, wenn strahlungslose Prozesse durch tiefe Temperaturen und damit geringe Stoßhäufigkeit unterdrückt werden.

Im letzten Fall der Fluoreszenz relaxiert das Elektron durch *Internal Conversion* (IC) zunächst innerhalb von  $10^{-12}$  s strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des

ersten angeregten Zustandes  $S_1$  (b, Abb. 11). Von dort wird die Energie in Form von Fluoreszenzlicht (c, Abb. 11) abgegeben. Der intensivste Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt, wie bei der Absorption senkrecht, folglich in ein Energieniveau, in dem die Schwingungswellenfunktion maximale Intensität hat, ohne Änderung der Atomkoordinaten (Abb. 12). Da ein Teil der absorbierten Energie strahlungslos abgegeben wurde, hat das Fluoreszenzlicht im Vergleich zum absorbierten Licht geringere Energie; diese Energiedifferenz wird *Stokes-Shift* genannt. Somit verhält sich die Fluoreszenzbande zur Absorptionsbande inklusive der Feinstruktur wie Bild zu Spiegelbild (*Stokes-Regel*).

Einige Faktoren, wie Wechselwirkungen mit dem Lösemittel<sup>[81]</sup>, kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes oder die Bildung von Excimeren und Exciplexen<sup>[82],[83],[95]</sup> können zum Verschwinden der Feinstruktur führen<sup>[84]</sup>. Durch Konformationsumwandlung, TICT-, Excimer oder Exciplex-Bildung kann sich der  $S_1$ -Zustand während seiner Lebensdauer ändern, so dass die Emission aus einem anderen Zustand erfolgt und die Stokes-Regel nicht erfüllt ist<sup>[85]</sup>.


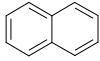
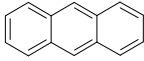
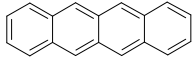

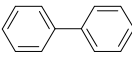
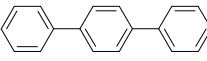
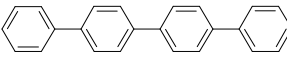
In Lösung haben, anders als theoretisch erwartet, die 0-0-Übergänge in Absorption und Fluoreszenz häufig unterschiedliche Energie. Die Ursache hierfür liegt in der Reorientierung der Solvathülle während der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands. Im Grundzustand befindet sich die Solvathülle im Gleichgewicht (Abb. 13). Im angeregten Zustand nach der Absorption muss sich die Solvathülle, ähnlich wie die Atomkerne, an das geänderte Dipolmoment anpassen. Zunächst befinden sie sich im Frank-Condon-Zustand, der durch eine Reorientierung der Solvathülle während der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes wieder in einen Gleichgewichts-Zustand übergeht. Dies bewirkt eine energetische Absenkung des  $S_1$ -Zustands. Der gleiche Effekt tritt bei der Emission auf. Daraus resultiert eine langwellige Verschiebung des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz.

### 2.2.1 Absorption und Emission der Benzolderivate

Benzol ist sowohl das erste Glied der homologen Reihe der Acene (Tab. 1, oben) als auch der Reihe der Oligophenylene (Tab. 1, unten). Die Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems bewirkt neben der bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima und dem hyperchromen Effekt oft auch eine

Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute. Die einzelnen Ringe der Oligophenylene können sich, im Gegensatz zu denen der starren Acene, gegeneinander verdrehen, wodurch die Konjugation zwischen den einzelnen  $\pi$ -Systeme sinkt. Auch dies ist ein Grund, dass die längstwelligen Absorptions- und Emissionsbanden der höheren Acene stärker bathochrom verschoben sind als die der höheren Oligophenylene.

**Tab. 1** Absorptions- und Emissionsdaten einiger Acene und Oligophenylene<sup>[86],[95]</sup>.

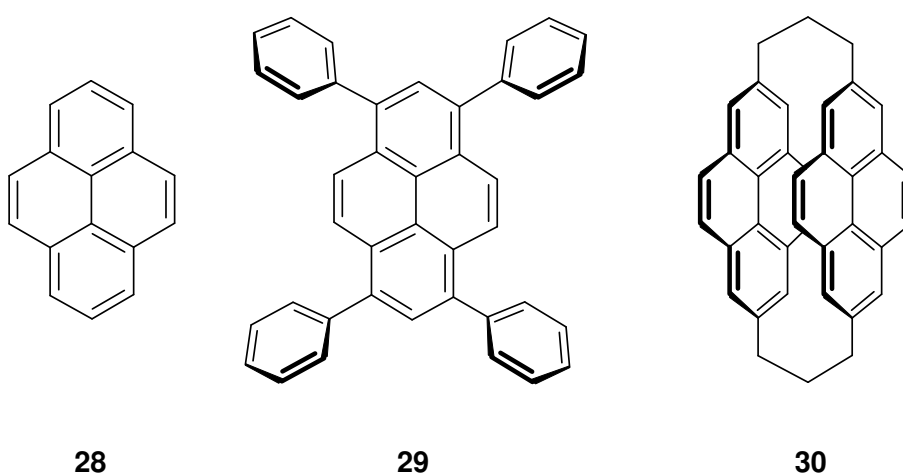
Verbindung				
UV <sup>a)</sup>	268	313	376	476
FL <sup>b)</sup>	283	334	402	512
$\Phi$ <sup>c)</sup>	0.06	0.23	0.36	-
$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>d)</sup>	1920	1850	1790	1420
Verbindung				
UV <sup>a)</sup>	268	247	278	294
FL <sup>b)</sup>	283	316	345	369
$\Phi$ <sup>c)</sup>	0.06	0.18	0.93	0.89
$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>d)</sup>	1920	3310	2960	2900

a) UV/VIS-Absorptionsspektren (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$ . [nm]; b) Fluoreszenz (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$ . [nm]; c) Fluoreszenzquantenausbeute; d) Stokes-Shift [cm<sup>-1</sup>].

## 2.2.2 Excimere und Exciplexe

Pyrenlösungen zeigen eine Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Konzentration: stark verdünnte Lösungen von Pyren (**28**) in Chloroform zeigen violette Fluoreszenz, die sich bei steigender Konzentration in den blauen Wellenlängenbereich verschiebt. Bei Konzentrationen unter 10<sup>-4</sup> mol/l zeigt das Emissionsspektrum von Pyren eine stark strukturierte Bande zwischen 370 und 400 nm, bei Konzentrationen zwischen 10<sup>-4</sup> und 10<sup>-2</sup> mol/l erscheint eine zweite, bathochrom verschobene Bande. Bei noch höheren Konzentrationen zeigt das

Emissionsspektrum nur noch diese unstrukturierte, breite Bande bei 480 nm. Dieser Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz wurde 1955 von Förster und Kasper als Fluoreszenz eines Pyren-Dimers interpretiert <sup>[87]</sup>. Das Dimer aus einem Pyrenmolekül im elektronischen Grundzustand und einem im elektronisch angeregten Zustand zerfällt nach der Emission; das Absorptionsspektrum ändert sich dabei nicht, da sich das Dimer erst nach der Anregung bilden kann. Die Autoren nannten dieses Phänomen *excited-dimer-emission* oder *Excimer-Emission*.



Unterstützt wird diese Theorie durch die Beobachtung, dass Lösungen des 1,3,6,8-Tetraphenylpyrens (**29**) und des Pyrenophans **30** keine Abhängigkeiten der Emissionswellenlängen von den Konzentrationen zeigen. Die Emissionswellenlänge von **29**, bei dem die aus der Pyrenebene herausgedrehten Phenylringe die Excimerbildung unterbinden, entspricht mit 400 nm der eines monomeren Pyrens, während **30** deutlich bathochrom verschoben, also excimer-like emittiert.

Kristallines Pyren emittiert kürzerwellig als das Excimer, aber längerwellig als dessen verdünnte Lösungen. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Abständen der Pyrenebenen: der Abstand zweier Ebenen im kristallinen Pyren beträgt 3.3 Å <sup>[88]</sup>, der Abstand zweier Pyrenmoleküle im Excimer wurde zu 3.34 Å bestimmt <sup>[89]</sup> und der Abstand der Pyreneinheiten im Pyrenophan (**30**) liegt zwischen 3.18 und 3.48 Å.

Aber auch andere Aromaten, wie Benzol, Naphthalin, 9-substituierte Anthracenderivate und Perylen zeigen Excimerbildung <sup>[90]</sup>. Anthracen stellt einen Sonderfall dar, da sein Excimer nicht emittiert, sondern zum stabilen Dianthracen **35** dimerisiert.

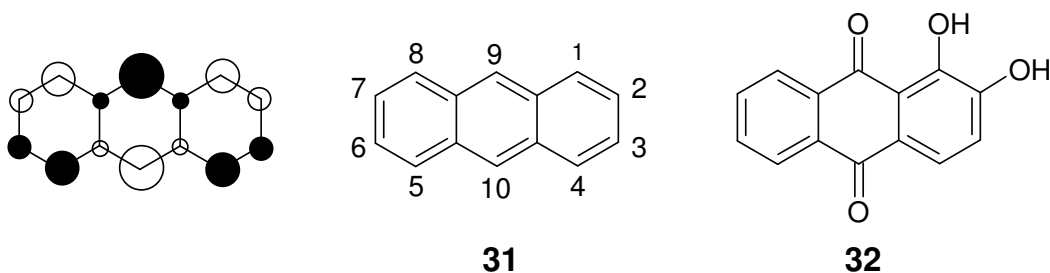
Die Excimer-Emission kann von Vorteil sein, da das Emissionsmaximum bei gleich bleibender Absorptionswellenlänge stark bathochrom verschoben und somit der Stokes-Shift erheblich vergrößert wird. Dadurch wird eine Selbstabsorption gesenkt, die durch die Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektrum zustande kommt.

Neben Excimeren können sich aber auch Dimere aus zwei verschiedenen Molekülen bilden, die nur im angeregten Zustand stabil sind. Sie werden als Exciplexe (excited complexes) bezeichnet und können sowohl mit Lösungsmittelmolekülen als auch mit Verunreinigungen gebildet werden. Dabei kann die Anregungsenergie auf einen Exciplex übertragen werden, der strahlungslos relaxiert. Ein Beispiel dafür ist die Fluoreszenzlöschung von 9,10-Dialkylanthracen durch Spuren von 9-Bromanthracen<sup>[90]</sup>.

## 2.3 9,10-Disubstituierte Anthracenderivate

### 2.3.1 Literaturübersicht

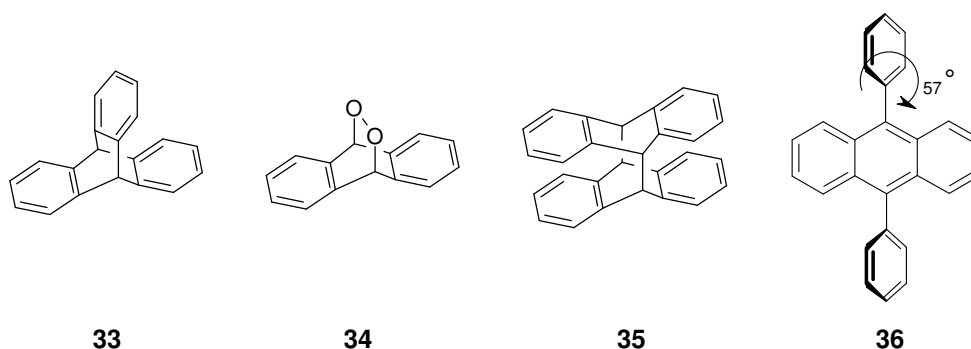
Anthracen (**31**) wurde im Jahr 1832 von Dumas und Laurent im Steinkohlenteer als Bestandteil des Anthracenöls gefunden und zunächst „Paranaphthalin“ bezeichnet. Erst nach weiteren Untersuchungen des neuen Kohlenwasserstoffs schlug Laurent



**Abb. 14** Orbitalkoeffizienten (links) des HOMO von Anthracen (**31**) erhalten aus einer PPP-SCF-Rechnung. Alizarinrot (**32**), ein Anthrachinonfarbstoff.

den Namen Anthracen vor. Die Entdeckung geriet zunächst wieder in Vergessenheit, so dass die gleiche Substanz 25 Jahre später von Fritzsche als eine Mischung zweier neuer Kohlenwasserstoffe – „Photen“ und „Phosen“ – beschrieben wurde. Erst mit den von Limpricht und Berthelot 1866 und von Liebermann 1868 veröffentlichten Synthesen wurde Anthracen leicht zugänglich und entwickelte sich schnell zu einem

der wichtigsten Grundstoffe der aufblühenden Farbenindustrie<sup>[91]</sup>. Noch heute dient der Großteil der jährlich weltweit produzierten 20000 t<sup>[92]</sup> (1989) der Industrie als Ausgangsstoff zur Synthese von Farbstoffen, wie z.B. dem Anthrachinonfarbstoff Alizarinrot (**32**). Bei der Reaktion von Anthracen mit Elektrophilen bilden sich trotz der sterischen Hinderung bevorzugt in 9- und 10-Position mono- oder disubstituierte Derivate. Diese Beobachtung lässt sich mit einer PPP-SCF-Rechnung<sup>[93]</sup> erklären (s. Abb. 14) bei der das HOMO die größten Orbitalkoeffizienten an der 9- und 10-Position zeigt. Setzt man Anthracen in einer Diels-Alder-Reaktion als Dien ein, so entstehen bicyclische Produkte, wie z.B. Triptycen (**33**) bei der Reaktion mit Dehydrobenzol. Belichtung in der Gegenwart von Sauerstoff überführt Anthracen in das Peroxid **34**, während man nach Belichtung unter Sauerstoffausschluss ein Dimeres **35** isoliert. Anthracen und seine Lösungen fluoreszieren violett. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz beträgt 0.79<sup>[94]</sup> für den Festkörper und 0.36<sup>[95]</sup> für



die Cyclohexanlösung. Dagegen zeigt 9,10-Diphenylanthracen (**36**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.99<sup>[95]</sup>. Eine mögliche Erklärung für diese hohe Fluoreszenzquantenausbeute findet sich in der Molekülgestalt von **36**: durch Substitution der reaktiven Zentren finden einerseits die am Anthracen beschriebenen Photoreaktionen nicht statt, andererseits können sich durch die um 57° aus der Anthracenebene herausgedrehten Phenylringe keine Excimere ausbilden.

### 2.3.2 Syntheseziel

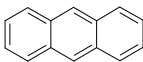
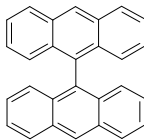
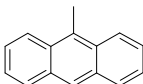
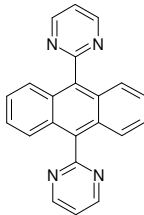
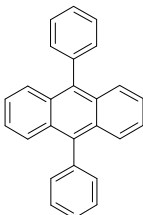
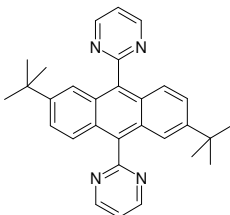
Durch den Vergleich der Absorptions- und Emissionsdaten von ausgewählten Anthracenderivaten (Tab. 2) lässt sich der Einfluss von Substituenten in den 9- und

10-Positionen des Anthracens verdeutlichen. So bewirkt die Substitution generell eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden <sup>[96],[100]</sup>.

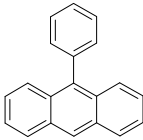
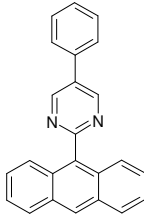
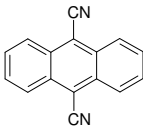
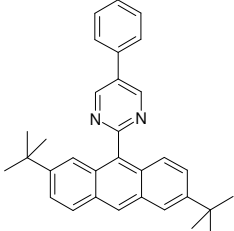
Die Arylringe sind bei 9,10-Diarylanthracenen im Grundzustand stark aus der Anthracenebene herausgedreht und zeigen somit eine geringe Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Anthracenchromophors. Sie beeinflussen die Lage der Absorptionsbande nur gering, blockieren aber die *meso*-Positionen und sorgen dadurch für Luft- und Photostabilität, eine Unempfindlichkeit gegenüber Excimerbildung und Konzentrationslöschung<sup>[97]</sup> und dadurch für eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute.

Während der elektronische Grundzustand des Moleküls die Absorption bestimmt, entscheidet die Struktur im elektronisch angeregten Zustand über die Lage der Emissionsbanden. Der geringe Einfluss der Substituenten auf die Absorption und ihr messbarer Effekt auf die Emission lässt sich durch eine Planarisierung des Moleküls im elektronisch angeregten Zustand erklären, über die sowohl bei *p*-Oligophenylenen<sup>[95],[101]</sup>, wie auch bei 9-Phenylanthracen und bei 9,10-Diphenylanthracen<sup>[98]</sup> berichtet wurde. Die Planarisierung setzt sich durch erweiterte

**Tab. 2** Absorptions- und Emissionsdaten ausgewählter Vergleichsverbindungen<sup>[48],[95]</sup>.

Verbindung	UV <sup>a)</sup>	FL <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>e)</sup>	$\Delta \tilde{\nu}$ <sup>f)</sup>	Verbindung	UV <sup>b)</sup>	FL <sup>d)</sup>	$\Delta \tilde{\nu}$ <sup>f)</sup>
	376	402	0.36	1720		394 <sup>a)</sup>	435 <sup>c)</sup>	2390
	386	413	0.35	1690		392	444	2980
	393	428	0.99	2080		390	458	3800



Verbindung	UV <sup>a)</sup>	FL <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>e)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>f)</sup>	Verbindung	UV <sup>b)</sup>	FL <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>f)</sup>
	383	419	0.49	2240		387	475	4780
	424	455	0.90	1600		386	488	5410

a) UV/VIS-Absorptionsspektren (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) UV/VIS-Absorptionsspektrum (DMSO)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenz (DMSO)  $\lambda_{\max}$  [nm]; e) Fluoreszenzquantenausbeute; f) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Bindungsabstände zu den Phenylengruppen gegen die erhebliche sterische Hinderung durch und stellt damit eine Konjugation der Substituenten mit der Anthraceneinheit her.

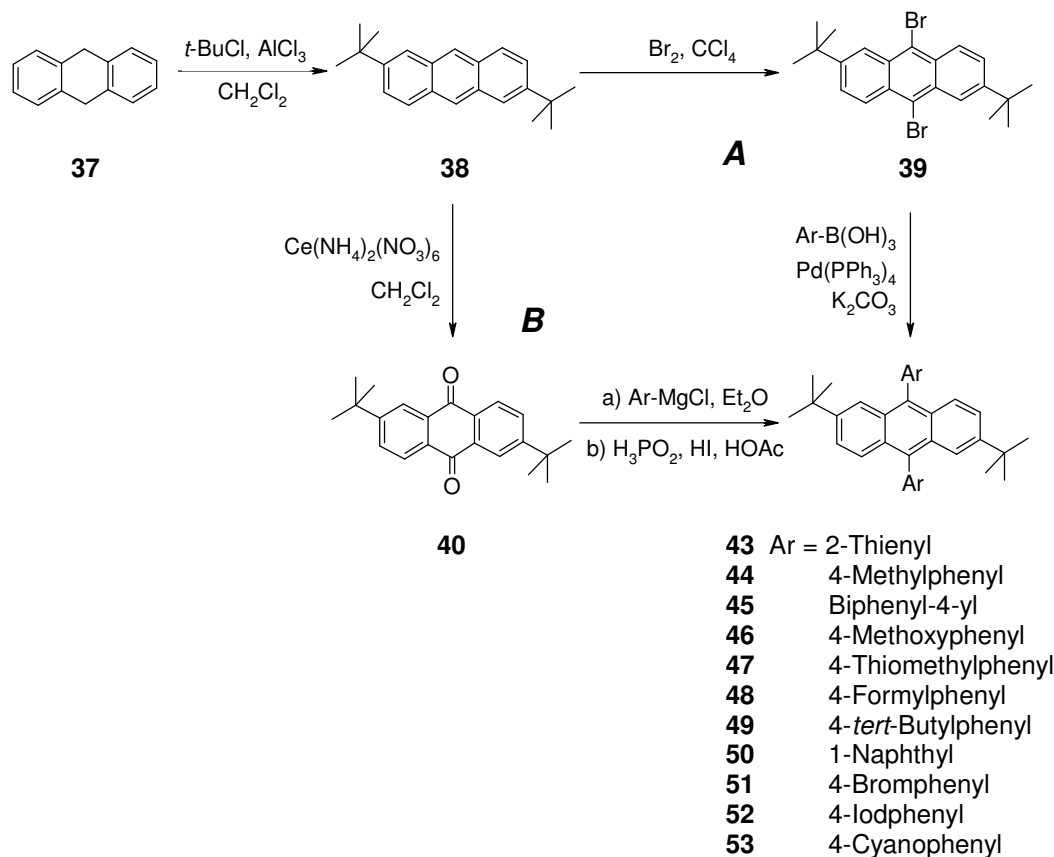
Durch die Synthese neuer 9,10-diarylsubstituierter Anthracenderivate erhofft man sich, neue stabile Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute zu erhalten. Durch die geringe Konjugation des Chromophors mit den Substituenten im Grundzustand sollte sich beim Einsatz von Substituenten mit unterschiedlichem elektronischem Charakter die Lage des Emissionsmaximums bei unverändertem Absorptionsmaximum tunen lassen.

### 2.3.3 Synthese der 9,10-Diaryl-2,6-di-*tert*-butylantracene

Um gut lösliche Produkte zu erhalten, wird als Ausgangsverbindung für die Synthesen in dieser Arbeit 2,6-Di-*tert*-butylantracen (**38**) verwendet, welches nach U. Müller<sup>[99]</sup> durch Friedel-Crafts-Alkylierung von 9,10-Dihydroanthracen (**37**) mit *tert*-Butylchlorid in großen Mengen zugänglich ist. **38** kann durch Kristallisation aus Petrolether von den Nebenprodukten (2-*tert*-Butylantracen und 2,7-Di-*tert*-butylantracen) abgetrennt werden.

Zur Synthese der 9,10-diarylsubstituierten 2,6-Di-*tert*-butylanthracenderivate **41** - **50** werden die zwei in Abb. 15 dargestellten Synthesewege verfolgt. Beim ersten Syntheseweg (*A* in Abb. 15) wird **38** mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff zu 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**39**) umgesetzt, welches durch Suzuki-Kupplung in die 9,10-diarylsubstituierten Anthracenderivate **41** - **48** überführt werden kann. Die Suzuki-Reaktionen werden im zweiphasigen Lösemittelgemisch aus Dimethoxyethan (DME) und Wasser unter Zugabe von Kaliumcarbonat als Base durchgeführt. Lediglich bei der Reaktion mit 1-Naphtylboronsäure muss dem Lösemittelgemisch noch Toluol zugesetzt werden, damit das einfach substituierte Zwischenprodukt nicht aus der Reaktionslösung ausfällt, was die Reaktionsausbeuten herabsetzen könnte. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Kristallisation aus Butanol, Toluol oder Xylol. Über diesen Syntheseweg können die Verbindungen **41** – **48** in guten Ausbeuten hergestellt werden. Da der Einsatz von halogensubstituierten Boronsäuren in der Suzuki-Reaktion zu Produktgemischen führt, werden die Verbindungen 9,10-Di(4-bromphenyl)-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**49**) und 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(4-iodphenyl)anthracen (**50**) auf dem alternativen Weg (*B* in Abb. 15) hergestellt. Dabei wird **38** mit Cerammoniumnitrat in guten Ausbeuten zum 2,6-Di-*tert*-butylanthrachinon (**40**) oxidiert<sup>[99]</sup>. Durch nucleophile Addition einer Arylgrignardverbindung mit anschließender wässriger Aufarbeitung erhält man das entsprechende Dicarbinol. Die Carbinole können ohne vorherige Reinigung durch Reduktion mit Iodwasserstoffsäure und hypophosphoriger Säure in Eisessig mit guten Ausbeuten in die Zielverbindungen überführt werden. Dieser Syntheseweg bietet die Möglichkeit, auf den Einsatz der teuren Boronsäuren zu verzichten, allerdings kann er die Suzuki-Reaktion nicht vollständig ersetzen, da nur Substrate eingesetzt werden können, die nicht mit der Grignardverbindung reagieren. So kann z.B. 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)dibenzonitril (**51**) wegen der Nitrilgruppen auf diesem Weg nicht hergestellt werden. Darüber hinaus wird die Anzahl der einsetzbaren Edukte noch durch den Reduktionsschritt eingeschränkt. So lässt sich zwar 4-(2-Dioxethan)phenylmagnesiumchlorid (**52**) in das entsprechende Carbinol (**53**) überführen, nach der Reduktion und anschließender Aufarbeitung erhält man aber nicht das gewünschte Produkt **46**,

sondern laut Dünnschichtchromatogramm eine Mischung aus mindestens vier anderen Verbindungen, die nicht weiter analysiert wurde.

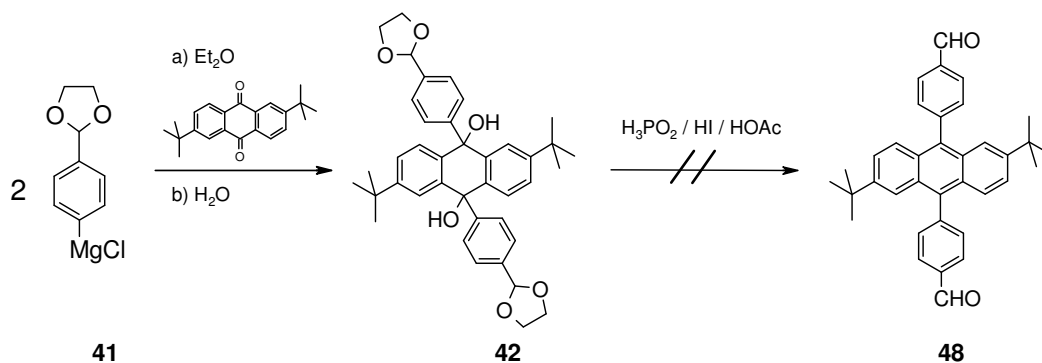


**Abb. 15** Zwei Synthesewege zur Herstellung 9,10-disubstituierter 2,6-Di-*tert*-butylantracene.

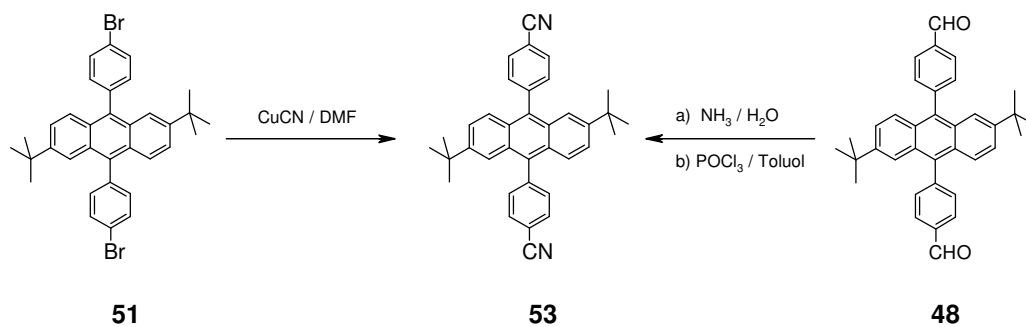
Versuche, die Dihalogenverbindungen **49** und **50** wiederum als Ausgangsverbindungen für Suzuki-Reaktionen zu verwenden, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr unternommen.

Eine Verbindung, die für spätere Reaktionen als Ausgangsverbindung dient und deswegen in größeren Mengen hergestellt wird, ist 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)dibenzonitril (**51**). Die direkte Synthese aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) und der teuren *p*-Cyanophenylboronsäure über die palladiumkatalysierte Suzuki-Reaktion ist zur Herstellung im größeren Maßstab nicht wirtschaftlich. Die Umsetzung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)dibenzaldehyd (**46**) mit Ammoniak und anschließende Oxidation mit Phosphoroxychlorid in Toluol liefert das Dinitril **51** zwar

mit einer Ausbeute von 84%, jedoch ist die Reaktion für die Herstellung von großen Mengen ebenfalls uninteressant, da das Edukt **46** aus der teuren 4-Formylphenylboronsäure über die Suzuki-Reaktion gewonnen wird. Darüber hinaus ist die direkte Herstellung aus *p*-Chlorbenzonitril über den o.g. Syntheseweg *B* wegen der Nitrilgruppe nicht möglich.

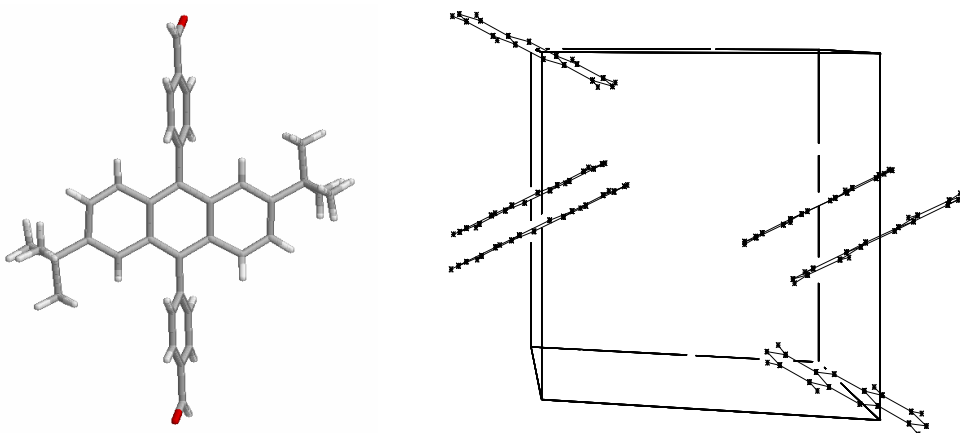


Somit ist die Rosemund-von-Braun Reaktion, also die Umsetzung von 9,10-Di(4-bromphenyl)-2,6-di-*tert*-butylantracen (**49**) mit einem Überschuss Kupfer(I)cyanid in DMF unter Sauerstoffausschluss trotz der geringen Ausbeute von ca. 22 % die interessanteste Methode zur Herstellung von **51**, da man dabei von billigen und leicht erhältlichen Edukten ausgeht.



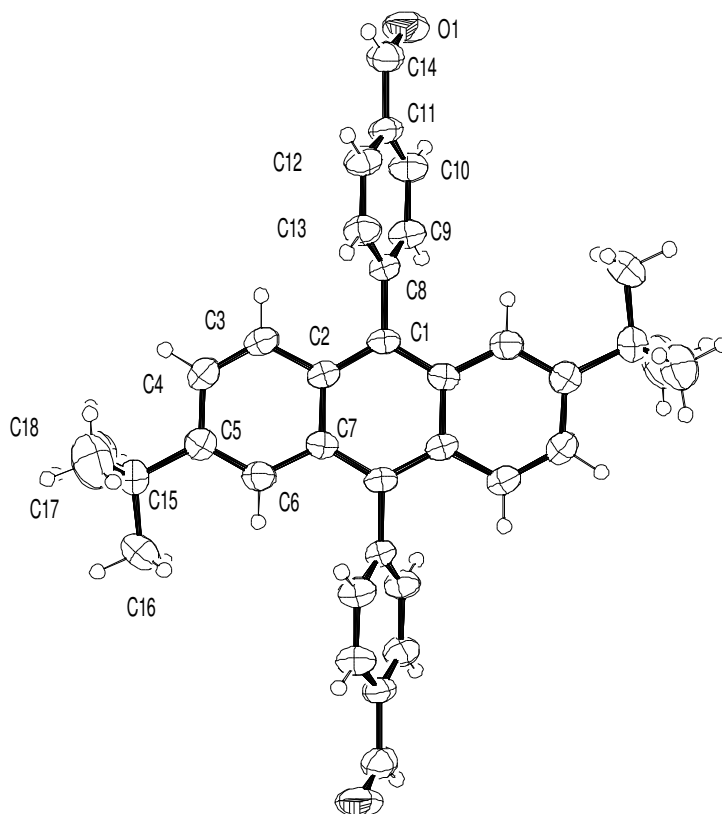
**Abb. 16** Herstellung des 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)dibenzonitrils (**51**) über die Rosemund-von-Braun Reaktion (links) und durch Umsetzung des Dialdehyds **46** zur Schiff'schen Base und anschließender Oxidation (rechts).

### 2.3.4 Röntgenstrukturanalysen



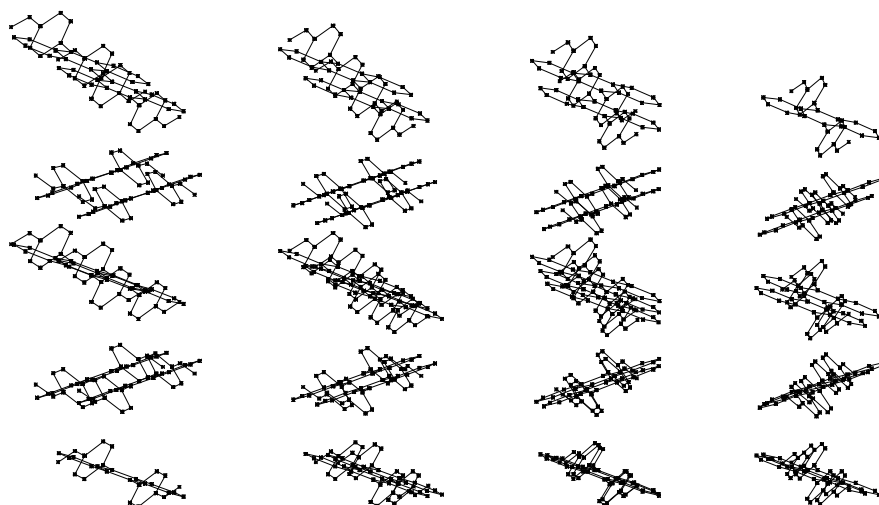
**Abb. 17** Links: Darstellung von **46**. Rechts: ORTEP-Plot einer Elementarzelle von **46**. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nur die Anthracene gezeigt.

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)dibenzaldehyd (**46**) in Chloroform ließen sich geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse züchten. **46** kristallisiert in Form von monoklinen Kristallplättchen, die der Raumgruppe P21/c angehören. Die Struktur besitzt zwei Moleküle **46** und zwei Moleküle Chloroform pro Elementarzelle. Der Verdrillungswinkel zwischen der Anthracen- und der Phenylebene von 67.11 ° und die Bindungslänge von fast 150 pm zwischen dem C(1)- und dem C(8)-Atom zeigen die geringe Konjugation zwischen dem Chromophor und den Phenylsubstituenten (Abb. 18 und Abb. 17, links). In der Packung liegen die Moleküle in einer fischgrätenförmigen Anordnung vor. Diese Struktur lässt sich gut anhand der Darstellung der Elementarzelle erklären (Abb. 17, rechts). Zur Übersichtlichkeit werden hier nur die Ringe der Anthracene gezeigt. Die Moleküle in den Mitten der vertikalen Kanten bilden planparallele Schichten, die senkrecht zur Papierebene stehen. Diese Moleküle gehören jeweils zu einem Viertel zur Elementarzelle. Die anderen zwei Moleküle sind ebenfalls Teile von planparallelen Schichten, die gekippt zu den ersten Schichten liegen. Diese Moleküle gehören jeweils hälftig zur Elementarzelle. In Abb. 19 sind mehrere Elementarzellen dargestellt. Hier wurden die Chloroformmoleküle und die *tert*-Butylgruppen weggelassen, um die Fischgrätenstruktur erkennbar zu machen.



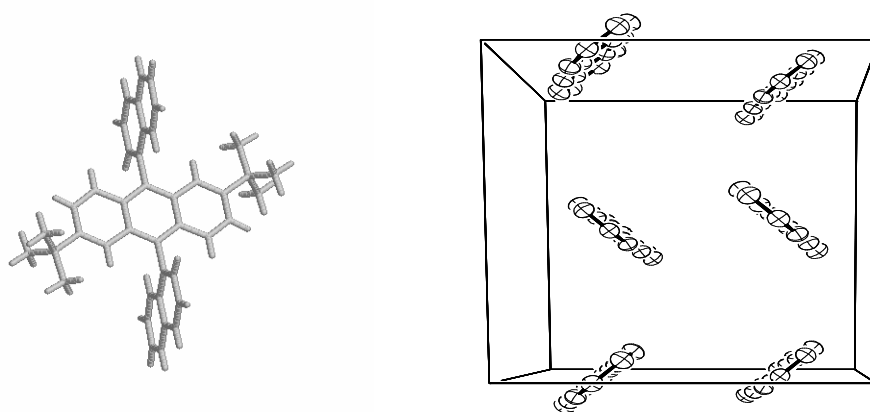
**Abb. 18** ORTEP-Plot von **46**. Ausgewählte Bindungslängen: C(1)-C(2) 140 pm, C(1)-C(8) 150 pm, C(8)-C(9) 139 pm. Torsionswinkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(3) und C(8)-C(9)-C(13) 67.1 °.

Ebenfalls aus einer Chloroformlösung lassen sich Kristalle von 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracen (**48**) für die Röntgenstrukturanalyse züchten. **48** kristallisiert in Form von monoklinen Kristallplättchen, die der Raumgruppe C2/c angehören. Die Struktur besitzt vier Moleküle **48** und zwei Moleküle Chloroform pro Elementarzelle. Wegen seines hohen sterischen Anspruchs steht der Naphthylrest mit einem Verdrillungswinkel von 89,64 ° orthogonal zur Anthracenebene. Die fehlende Konjugation zwischen dem Anthracenchromophor und dem Naphthylsubstituenten zeigt sich auch an der Bindungslänge von 151 pm für die Bindung C(1)-C(12) (vgl. Abb. 21). Auch **48** bildet im Kristall eine Fischgrätenstruktur aus. Bei der Darstellung der Elementarzelle wurden wegen der Übersichtlichkeit wieder nur die Anthracenringe gezeigt (Abb. 20, rechts). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle **48**: die oberen und unteren Moleküle gehören hälftig, die anderen zwei vollständig zur Elementarzelle.

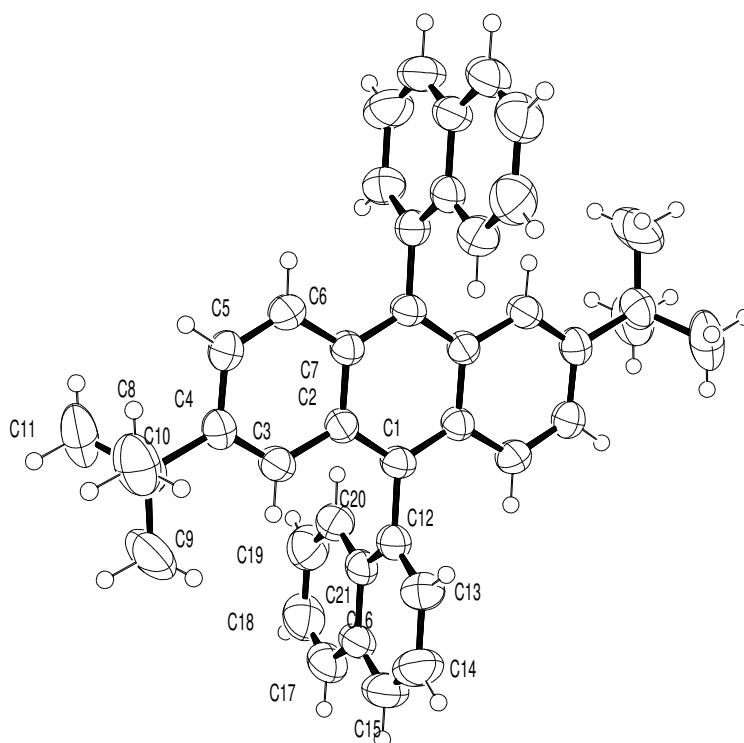


**Abb. 19** Die Anordnung der Moleküle in der Packung von **46** im Kristall. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden die eingelagerten Lösemittelmoleküle und die *tert*-Butylreste nicht gezeigt.

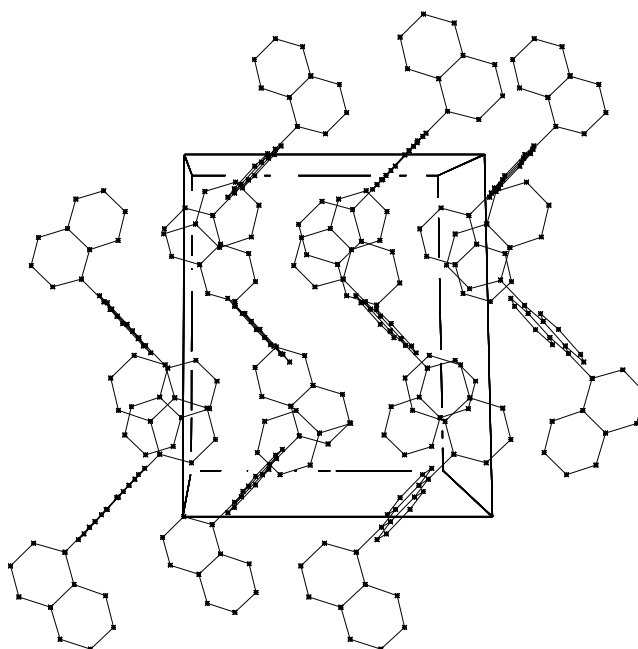
Durch die beschriebene Anordnung der Anthracenebenen liegen die dazu orthogonal angeordneten Naphthylgruppen fast coplanar zueinander (Abb. 22). Allerdings sind benachbarte Moleküle so zueinander versetzt, dass  $\pi$ -Systeme ihrer Naphthylsubstituenten nicht miteinander wechselwirken können.



**Abb. 20** Links: Darstellung von **48**. Rechts: ORTEP-Plot einer Elementarzelle von **48**. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nur die Anthracene gezeigt.



**Abb. 21** ORTEP-Plot von **48**. Ausgewählte Bindungslängen: C(1)-C(2) 141 pm, C(1)-C(12) 151 pm. Torsionswinkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(3) und C(12)-C(13)-C(21) 89.64 °.

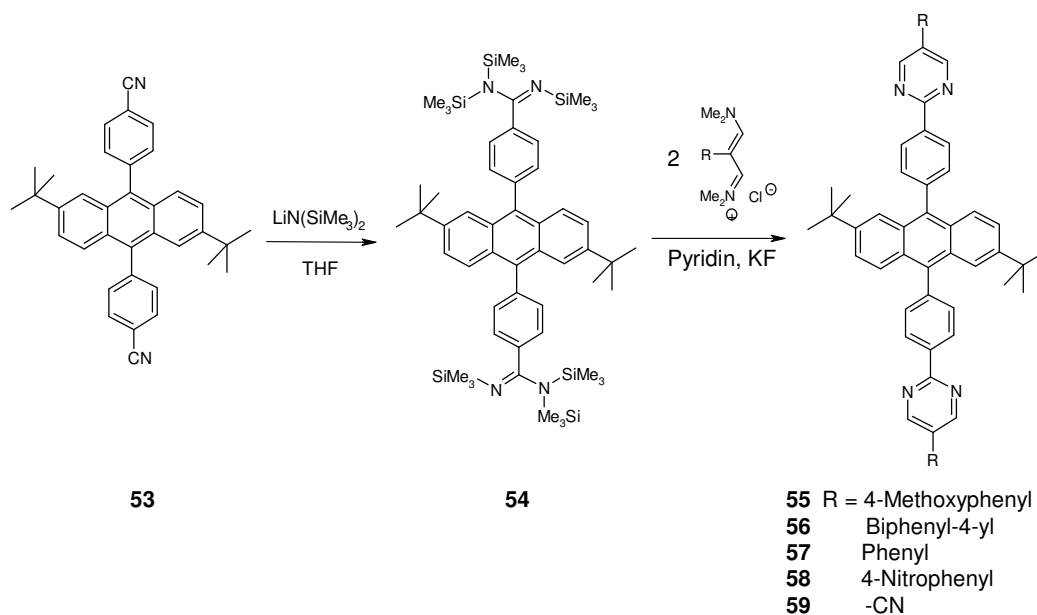


**Abb. 22** Die Anordnung der Moleküle in der Packung von **48** im Kristall. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden die eingelagerten Lösemittelmoleküle und die *tert*-Butylreste nicht gezeigt.



### 2.3.5 Synthese der 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-diaryldipyrimidine

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Pyrimidinkondensation aus Amidinen und Vinamidiniumsalzen eine interessante Reaktion zur Herstellung von *p*-Oligoarylenen. Eine Vielzahl von Arylvinamidiniumsalzen lassen sich in größeren Mengen synthetisieren und als Perchlorate im Kühlschrank über längere Zeit aufbewahren. Der Reaktionspartner der Vinamidiniumsalze, das persilylierte Dicarboxamidin **54**, kann ausgehend vom 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)dibenzonitril (**51**) auf dem in Kapitel 2.1.3.2 beschriebenen Weg synthetisiert werden. Das entstandene Rohprodukt wird in Pyridin gelöst, diese Lösung kann ebenfalls über einen längeren Zeitraum im Kühlschrank gelagert werden. Die Konzentration der Amidinlösung wird, unter der Annahme, dass die Reaktion zu **54** quantitativ verlief, auf 0.04 mol/l eingestellt. Die Konzentration ist so niedrig gewählt, damit für die anschließenden Amidin-Vinamidiniumsalz-Kondensationen kein weiteres Lösemittel zugesetzt werden muss. Zur Kondensation wird die Pyridinlösung des persilylierten Amidins vorgelegt und nach der Zugabe eines 1.5-fachen Überschusses Vinamidiniumsalzes und eines 5-fachen Überschusses Kaliumfluorid für 12 h am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fallen die schwerlöslichen Dipyrimidine **55** - **59** aus der Reaktionslösung aus und können durch Kristallisation aus Xylol (nur **59**) bzw. DMSO isoliert werden. Die Ausbeuten der Kondensationen liegen bei 60 – 80 %, bezogen auf eine 0.04 molare Amidinlösung.

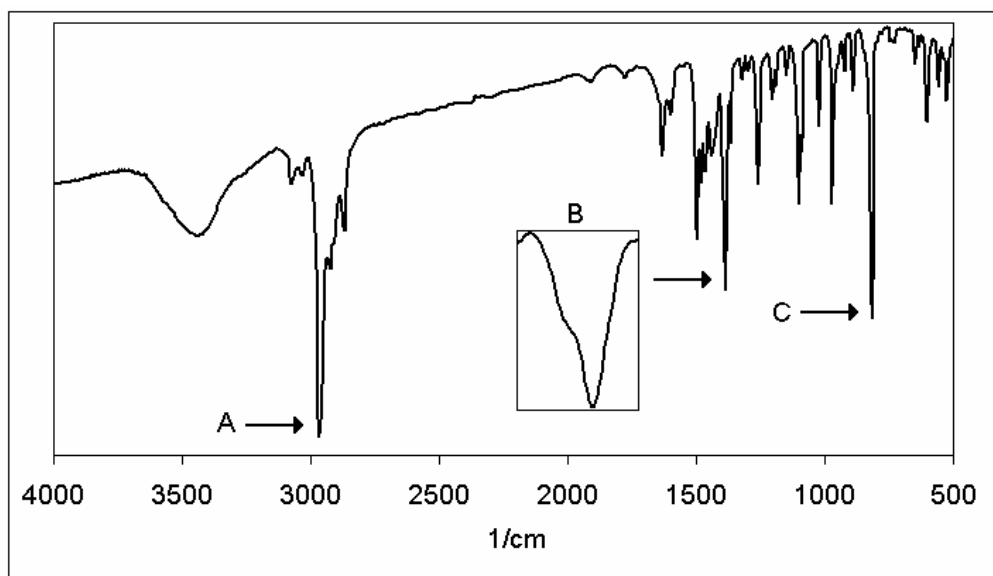


**Abb. 23** Synthese der 2,2'-[[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)]-5,5'-diaryldipyrimidine **55** - **59** durch Pyrimidinkondensation. Das Zwischenprodukt **54** wird nicht isoliert. Die Reaktion kann nach dem ersten Schritt unterbrochen werden.

## 2.3.6 Diskussion der spektroskopischen Daten

### 2.3.6.1 IR- und Massenspektroskopie

Die IR-Spektren der Verbindungen **41** - **51** und **55** - **59** sind von den starken Banden der aromatischen Valenzschwingungen geprägt, aus denen sich als charakteristische Banden die C-H-Valenzschwingung der Methylgruppen bei 2960 – 2970 cm<sup>-1</sup> (A), die Doppelbande des *tert*-Butylsubstituenten bei 1365 – 1380 cm<sup>-1</sup> (B) und die scharfe *p*-Phenylenbande (nicht bei den Verbindungen **41** und **48**) bei 800 – 813 cm<sup>-1</sup> (C) herausheben (vgl. Abb. 24). Alle Verbindungen zeigen im Massenspektrum neben dem Molekülpeak noch einen charakteristischen Peak für das bei der Benzylspaltung entstandene Fragment [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>•], dessen Intensität zwischen 10 und 30 % (normiert auf den Molekülpeak) liegt.

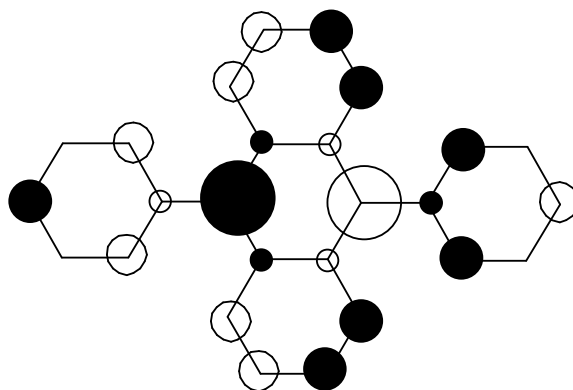


**Abb. 24** IR-Spektrum der Verbindung **45**. Markierte charakteristische Banden: (A) C-H-Valenzschwingung der Methylgruppen, (B) Doppelbande des *tert*-Butylsubstituenten, (C) *p*-Phenylbande.

### 2.3.6.2 Elektronenspektroskopie

Das Absorptionsmaximum von Anthracen liegt bei 376 nm, das Emissionsmaximum bei 402 nm (beide Werte in Cyclohexan). Werden an den meso-Positionen des Anthracens die Wasserstoffe durch Arylgruppen ersetzt, verschiebt sich die längstwellige Absorptionsbande um 17 nm bathochrom; die *tert*-Butylsubstituenten an den Positionen 2 und 6 zeigen dagegen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Absorptionswellenlänge des Chromophors (vgl. Tab. 2)<sup>[100],[101]</sup>.

Die Verschiebungen der Absorptionsmaxima der Anthracenderivate **41** - **51** und **55** - **59** sind wegen der Verdrehung der Arylgruppen aus der Anthracenebene nahezu unabhängig vom elektronischen Charakter des Substituenten und liegen mit 385 – 400 nm (Tab. 3, Tab. 4) im erwarteten Bereich. AM1-Rechnungen für den Grundzustand von 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-diphenylantracen ergeben eine Verdrehung der Phenylringe um 57 ° aus der Anthracenebene. Für diese Struktur ergibt die PPP-SCF-Rechnung ein Absorptionsmaximum von 385 nm, das zu 90 % aus dem HOMO-LUMO-Übergang besteht. Dieser Wert deckt sich gut mit dem gemessenen Wert von 395 nm für die längstwellige Absorptionsbande in Cyclohexan.

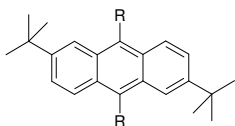

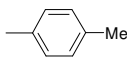
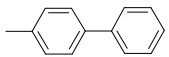
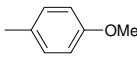
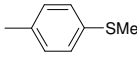
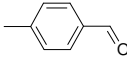
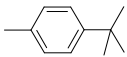
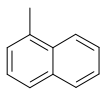
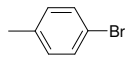
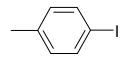
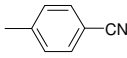


**Abb. 25** Orbitalcoeffizienten des HOMO von 9,10-Diphenylanthracen im Grundzustand. Schwarze Orbitale symbolisieren positive Orbitalcoeffizienten, weiße Orbitale negative Koeffizienten.

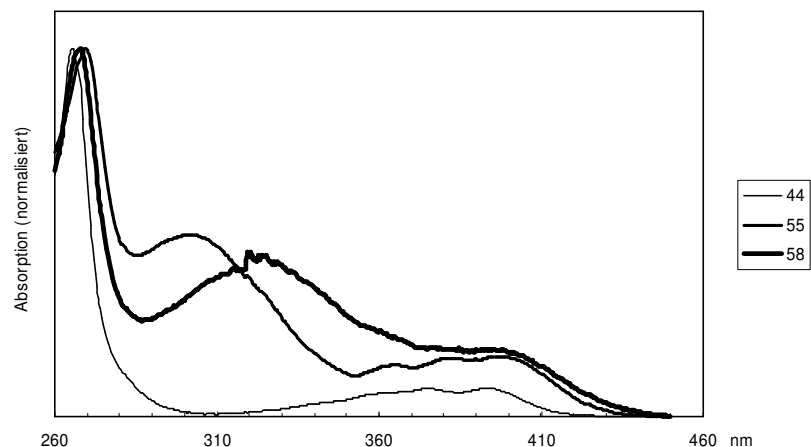
Die geringe Konjugation zwischen dem Anthracenchromophor und den Arylsubstituenten im Grundzustand lässt sich gut an der grafischen Darstellung der Orbitalcoeffizienten des nach der PPP-SCF-Methode berechneten HOMO von 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-diphenyldipyrimidin (**57**) zeigen (s. Abb. 27).

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **55** – **59** ergeben sich aus der Überlagerung eines Anthracenspektrums und eines Spektrums für die Diazaterphenyleinheit (Abb. 26). **44** zeigt ein typisches Spektrum für die Anthraceneinheit mit einer  $\beta$ -Bande bei ~265 nm und einer strukturierten  $p$ -Bande zwischen 330 und 410 nm. Die Absorptionsbanden der Anisylgruppen sind überdeckt. Da im elektronischen Grundzustand die Anthracen- und die Diazaterphenyleinheiten von **55** als voneinander nahezu isolierte Chromophore zu betrachten sind, bleibt im Absorptionsspektrum dieser Verbindung der Anthracenanteil praktisch unverändert im Vergleich zu **44**. Allerdings erscheint bei ~300 nm zusätzlich die  $p$ -Bande der Diazaterphenyleinheit. Die elektronenziehende Wirkung der Nitrosubstituenten in **58** wirken aus den oben genannten Gründen nur auf die Diazaterphenyleinheiten, weswegen lediglich die  $p$ -Bande des Substituenten bathochrom verschoben wird.

**Tab. 3** Absorptions- und Emissionsdaten der 9,10-disubstituierten 2,6-Di-*tert*-butylanthracene **41** - **51**.

Nr.	Strukturformel 	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	$\Phi$ <sup>c)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>d)</sup>
<b>41</b>	R = 	399	432	-	1910
<b>42</b>	R = 	396	428	0.95	1880
<b>43</b>	R = 	397	438	0.96	2350
<b>44</b>	R = 	397	434	0.89	2140
<b>45</b>	R = 	397	436	0.95	2250
<b>46</b>	R = 	394	449	0.55	3100
<b>47</b>	R = 	396	430	0.95	1990
<b>48</b>	R = 	396	422	0.71	1550
<b>49</b>	R = 	396	428	1.00	1880
<b>50</b>	R = 	397	429	1.00	1870
<b>51</b>	R = 	395	445	0.98	2840

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm], b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); d) Stokes-Shift [cm<sup>-1</sup>].



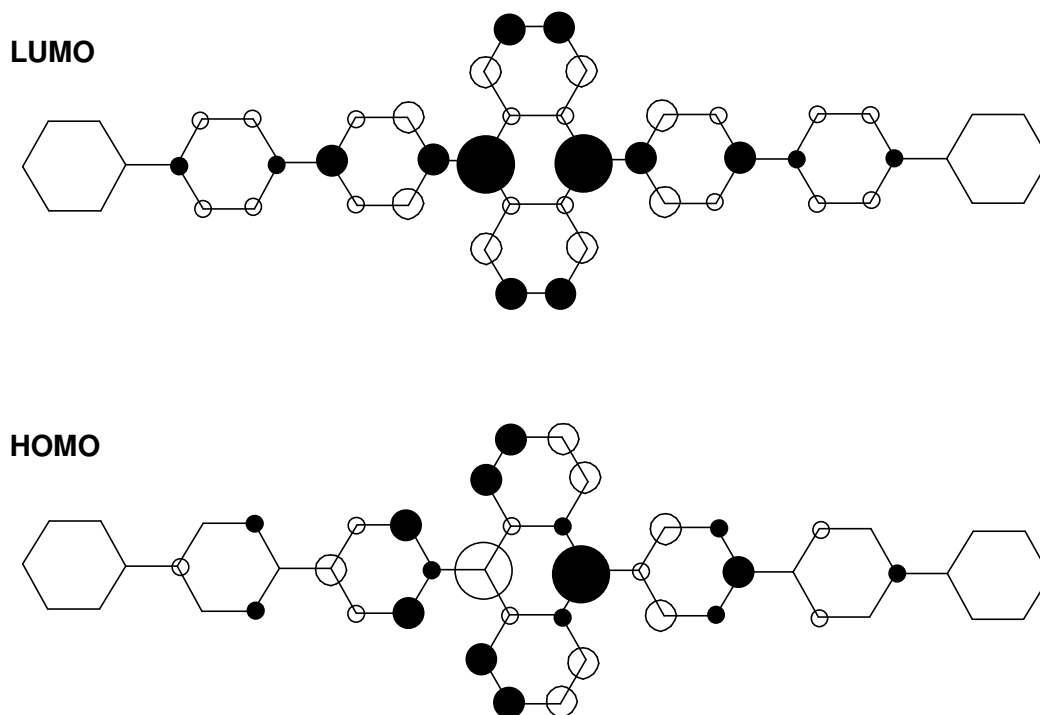
**Abb. 26** Absorptionsspektren von **44**, **55** und **58** in Chloroform. Die Spektren sind auf die Maxima bei ~ 270 nm normiert.

2,2'-[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]dithiophen (**41**) zeigt das am stärksten bathochrome Absorptionsmaximum der einfachen Anthracenderivate. Dies lässt sich durch den geringeren sterischen Einfluss des 2-Thienylsubstituenten im Vergleich zum Phenylsubstituenten erklären und die dadurch bessere Konjugationsmöglichkeit des Substituenten mit dem Anthracenchromophor im Grundzustand.

Durch die Planarisierung der Struktur im angeregten Zustand konjugieren die Arylreste in den Positionen 9 und 10 mit dem  $\pi$ -System des Chromophors und beeinflussen die Verschiebung des Emissionsmaximums entsprechend ihres elektronischen Charakters. Zieht man 9,10-Anthracendicarbonitril (Tab. 2) zum Vergleich heran, erwartet man zunehmend bathochrome Verschiebung mit steigendem Akzeptorcharakter der Reste.

Um die Akzeptorwirkung der Phenylensubstituenten der Verbindungen **41** - **51** abschätzen zu können, betrachtet man die NMR-Verschiebung des C-1-Wasserstoffs der entsprechenden Benzolderivate<sup>[102]</sup>. Beim Vergleich der so ermittelten Reihenfolge mit den Emissionsmaxima (Tab. 3) zeigen sich im wesentlichen drei Abweichungen: das 4-Methylthiophenylderivat **45** und das 4-Methoxyphenylderivat **44** emittieren stärker bathochrom verschoben als erwartet, während das Emissionsmaximum des 1-Naphthylderivats **48** hypsochrom verschoben erscheint. Erklärung für den bathochromen Shift ist der auxochrome Charakter der Methoxy- und Thiomethoxygruppen, also die Konjugation der freien Elektronenpaare am Sauerstoff bzw. Schwefel mit dem  $\pi$ -System des Aromaten. Die hypsochrome

Verschiebung von **48** liegt wohl am hohen sterischen Anspruch der 1-Naphthylgruppe, der im angeregten Zustand eine Konjugation des Substituenten mit dem Chromophor erschwert.

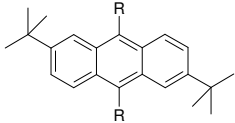
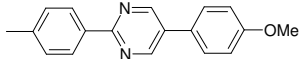
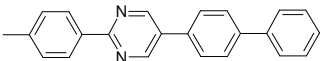
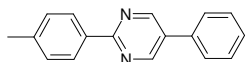
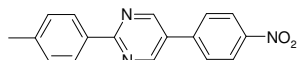
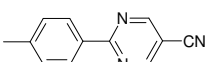


**Abb. 27** Orbitalkoeffizienten des HOMO und des LUMO von 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-diphenyldipyrimidin (**57**). Schwarze Orbitale symbolisieren positive Orbitalkoeffizienten, weiße Orbitale negative Koeffizienten.

Die Emissionswellenlängen der pyrimidinsubstituierten Derivate (s. Tab. 4) sind noch stärker bathochrom verschoben als bei den kürzeren Verbindungen. Dies ist sowohl auf die Akzeptorwirkung der Pyrimidylreste zurückzuführen, als auch auf die Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems. Die stärkste bathochrome Verschiebung in dieser Reihe zeigt die Verbindung **59**, bei der die auxochrome und elektronenziehende Cyanogruppe direkt an der Pyrimidin-4-yl-Position sitzt. Sind die elektronenziehenden bzw. elektronenschiebenden Gruppen dagegen durch eine weitere Phenyleneinheit vom Pyrimidin getrennt, wie bei **55** und **58**, dann zeigen sie keinen Einfluss mehr auf die Lage der Emissionsbande. Diese Beobachtung lässt sich anhand der Grenzorbitale von **57** in Abb. 27 erklären. Beim LUMO kann man eine stärkere  $\pi$ -Wechselwirkung der Seitenketten mit dem Anthracenchromophor

erkennen als beim HOMO. Außerdem setzt sich die Konjugation hier bis an die Pyrimidin-4-yl-Position fort, was den Einfluss der Cyanogruppen auf die Emission von **59** verständlich macht. Man erkennt auch, dass die Methoxygruppen von **55** und die Nitrogruppen von **58** nicht mit dem  $\pi$ -System des Anthracens wechselwirken können.

**Tab. 4** Absorptions- und Emissionsdaten der 9,10-disubstituierten 2,6-Di-*tert*-butylanthracene **55** - **59**.

Nr.	Strukturformel 	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	$\Phi$ <sup>c)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>d)</sup>
<b>55</b>	R = 	398 (3.653)	456	0.38	3190
<b>56</b>	R = 	398 (3.904)	464	0.52	3570
<b>57</b>	R = 	385 (4.282)	462	0.20	4320
<b>58</b>	R = 	397 (3.278)	456	-	3250
<b>59</b>	R = 	400 (3.294)	496	0.33	4840

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ), b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); d) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ].

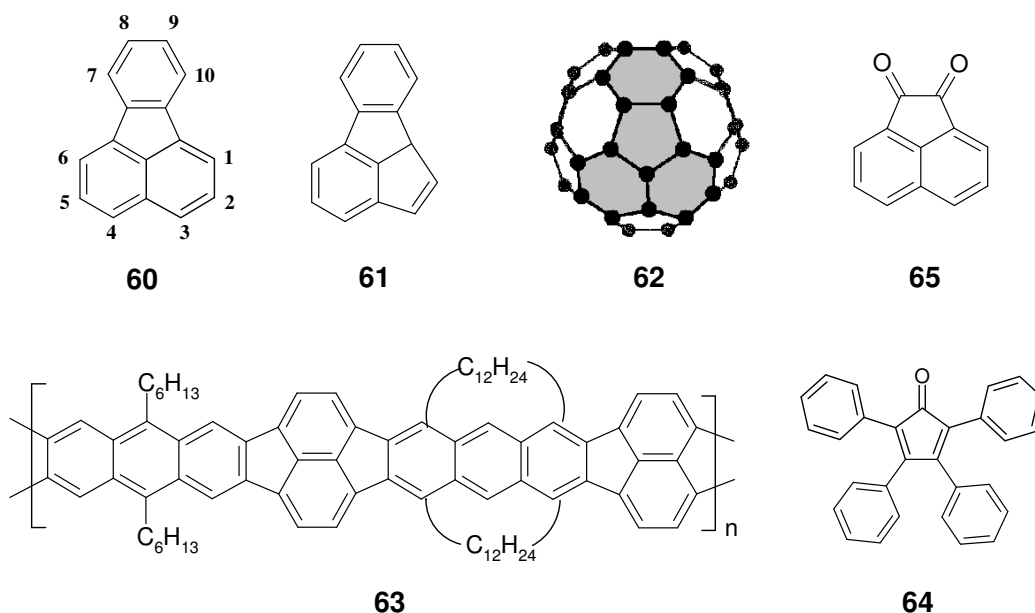
Die Fluoreszenzquantenausbeuten der „einfachen“ Anthracenderivate (**41** – **51**) sind mit Ausnahme von **46** und **48** erwartungsgemäß sehr hoch. Es ist bekannt, daß durch die Substitution des Chromophors mit einer Carbonylgruppe die *Intersystem-Crossing* Rate erhöht und die Fluoreszenzquantenausbeute gesenkt werden kann<sup>[95]</sup>, womit sich die niedrige Quantenausbeute von **46** erklärt. Für die geringe Quantenausbeute von **48** läßt sich dagegen genausowenig eine Erklärung finden, wie für die hohen Quantenausbeuten der halogensubstituierten Derivate **49** und **50**. Eigentlich würde man bei brom- und iodsabstituierten Chromophoren ebenfalls eine Erhöhung der *Intersystem-Crossing* Rate erwarten und die damit einhergehende Absenkung der Quantenausbeute.



## 2.4 Fluoranthenderivate

### 2.4.1 Literaturübersicht

Fluoranthen (**60**) ist wie Anthracen ein Bestandteil des Steinkohleteers aus dem es 1877 erstmals isoliert wurde<sup>[103],[104]</sup>. Zeitgleich gelang Goldschmidt die Isolation von Fluoranthen aus Stupp, einem Nebenprodukt der Quecksilbergewinnung<sup>[105]</sup>. Zunächst wurde dem neuen zyklischen Kohlenwasserstoff die falsche Strukturformel **61** zugewiesen; erst durch die Synthese ausgehend von 9-Fluorencarbonsäure konnte die richtige Struktur bewiesen werden. Fluoranthen gehört zu der Gruppe der cyclopenten-verknüpften, polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (CPAH), welche durch ihre Strukturverwandtschaft mit den Fulleren  $C_{60}$  (**62**) in den letzten Jahren gesteigertes Interesse fanden. Wie die Fullerene besteht Fluoranthen aus verknüpften 5- und 6-Ringen. Durch 2-dimensionale Verknüpfung dieser Fluorantheneinheiten entstehen leiterförmig verknüpften Oligomere und Polymere vom Pyracyclen-Typ<sup>[106]</sup> **63**. Fluoranthen zeigt wie Anthracen eine blauviolette Fluoreszenz. In den Positionen 7 und 10 disubstituierte Fluoranthenderivate haben



oft hohe Stokesverschiebungen, eine Eigenschaft, die Fluoranthen als Grundkörper für Fluoreszenzfarbstoffe qualifiziert. Trotz dieser interessanten photophysikalischen Eigenschaften wurden arylsubstituierte Fluoranthenderivate in der Literatur bis 1969

nur selten beschrieben. Ein Grund hierfür ist sicher die mehrstufige und teils mit schlechten Ausbeuten verlaufende Synthese ausgehend vom Acenaphthenchinon (**65**).

#### 2.4.2 Syntheseziele

Um die bereits guten Fluoreszenzeigenschaften von Fluoranthen zu verbessern, sollte das Fluoranthen-Grundgerüst an Position 7 und/oder 10 mit Oligophenylenen und Oligoazaphenylenen substituiert werden. Diese Synthese erfolgte in Analogie zur oben beschriebenen Substitution des Anthracens. Ähnlich wie bei den Anthracenen erwartet man sich auch hier durch die geringe Konjugation der Substituenten mit dem Fluoranthen im Grundzustand ähnliche Absorptionsmaxima der substituierten Verbindungen, aber eine variable Lage der Emissionsbande durch die Einführung von geeigneten Substituenten.

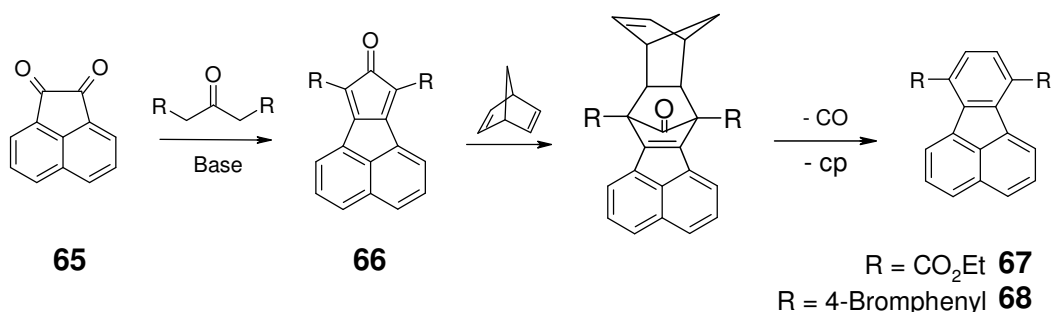
Zur Herstellung der Fluoanthenverbindungen wurden dieselben Methoden verwendet, wie bei den Anthracenderivaten. Die Kupplung der Oligophenylene an Fluoranthen erfolgte durch die unter Kap. 2.1.1 beschriebene Suzuki-Kupplung, die Einführung von Pyrimidinen durch die Kondensation von Amidinen mit Vinamidiniumsalzen (Kap. 2.1.2).

Als Ausgangssubstanzen für diese Synthesen bieten sich die literaturbekannten Verbindungen 7,10-Di-(4-Bromphenyl)fluoranthen (**68**) und Fluoranthen-7,10-dicarbonsäurediethylester (**67**) an. Letztere muss für die Pyrimidinsynthese über Standardmethoden in das entsprechende Dinitril **69** überführt werden.

#### 2.4.3 Synthese der 7,10-disubstituierten Fluoranthenderivate

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode zur Synthese der 7,10-disubstituierten Fluoranthenderivate wurde von Allen und VanAllan<sup>[107]</sup> Crag und Robins 1968 beschrieben<sup>[108]</sup>. Dabei wird Acenaphthenchinon (**65**) mit einem 1,3-disubstituierten Acetonderivat zum Cyclopentadienon **66** kondensiert. Ist **66** mit R = Phenyl substituiert, wird es in der Literatur wegen seiner strukturellen Verwandtschaft zum Tetracyclon (**64**) häufig *Acecyclon* genannt. **66** kann mit Bicyclo[2.2.1]heptadien über eine Reaktionsfolge von Diels-Alder-Reaktion,

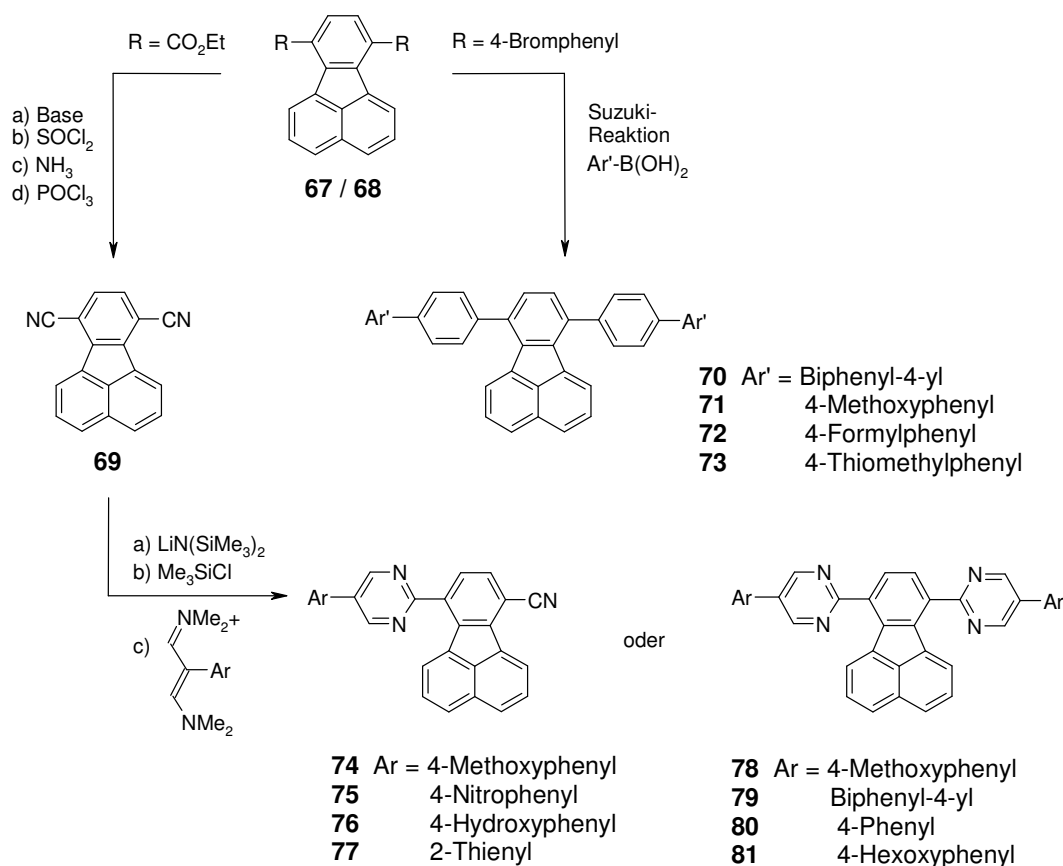
CO-Eliminierung und Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Fluoranthenderivaten aromatisiert werden (Abb. 28).



**Abb. 28** Herstellung von Fluoranthen-7,10-dicarbonsäurediethylester (**67**) und 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthen (**68**).

Durch die Umsetzung von 7,10-Di-(4-Bromphenyl)fluoranthen (**68**)<sup>[109]</sup> mit Arylboronsäuren in einem ternären Lösemittelgemisch aus Xylol, DME und Wasser lassen sich die Fluoranthenderivate **70** – **73** in Ausbeuten von 25 – 35 % herstellen (Abb. 29). Um die Lage der Emissions- und Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten untersuchen zu können, wurden neben einer „neutral“ substituierten Boronsäure (4-Biphenylboronsäure) auch donorsubstituierte Boronsäuren (4-Thiomethylphenylboronsäure, 4-Methoxyphenylboronsäure) und eine akzeptorsubstituierte Boronsäure (4-Formylphenylboronsäure) umgesetzt.

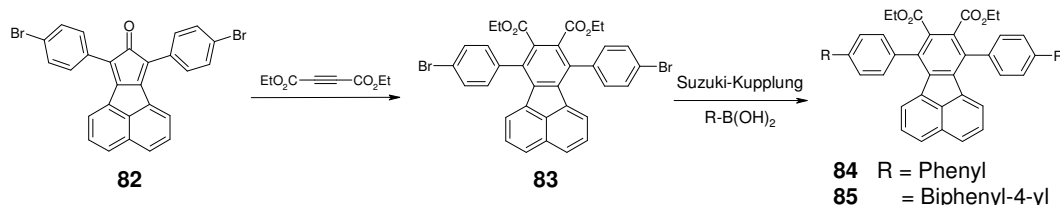
In einer weiteren Versuchsreihe sollten pyrimidinsubstituierte Fluoranthenderivate hergestellt werden. Dazu wurde zunächst Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (**69**) ausgehend von **67** in vier Reaktionsschritten mit einer Ausbeute von 38 % synthetisiert. **69** lässt sich mit Lithiumhexamethyldisilazan in Abhängigkeit vom Überschuss des Reagens wahlweise zum einfachen oder zum zweifachen, persilylierten Amidin umsetzen. Auch diese persilylierten Amidine lassen sich als Pyridinlösungen über längere Zeit im Kühlschrank aufbewahren. Nach der Kondensation mit verschiedenen Arylvinamidiniumsalzen können die einfach pyrimidinsubstituierten Fluoranthenderivate **74** – **77** bzw. die zweifach pyrimidinsubstituierten Fluoranthenderivate **78** – **81** in Ausbeuten zwischen 27 und 65 % isoliert werden (Abb. 29).



**Abb. 29** Herstellung der 7,10-diarylsubstituierten Fluoranthenderivate

Die so hergestellten grossen Moleküle mit Fluoranthengrundgerüst sind schwer bis sehr schwer löslich. So kann **70** z.B. nur in siedendem DMSO im nennenswerten Umfang gelöst werden. Da die Schwerlöslichkeit der potentiellen Anwendung als Materialien für OLEDs im Weg steht, wird versucht, Moleküle mit löslichkeitssteigernden Substituenten zu synthetisieren. Ein Weg, zusätzliche Substituenten zur Erhöhung der Löslichkeit in das Fluoranthenmolekül einzubringen, ist die Reaktion des Cyclopentadienons **66** mit anderen Dienophilen als Bicyclo[2.2.1]heptadien. So erhält man 9,10-Bis-(4-bromphenyl)-fluoranthen-8,9-dicarbonsäurediethylester (**83**) aus der Umsetzung von 7,9-Di-(4-bromphenyl)-cyclopent[*a*]acenaphthylen-8-on (**82**) mit Ethindicarbonsäurediethylester (Abb. 30). Diese Diels-Alder-Reaktion mit *inverser Elektronenbedarft*<sup>[110]</sup> benötigt eine höhere Reaktionstemperatur und liefert schlechtere Ausbeuten als die klassische Diels-Alder-Reaktion. So reagiert das elektronenarme Dien 8-Oxo-8*H*-cyclopent[*a*]acenaphthylen-7,9-dicarbonsäurediethylester (**66**,  $R = \text{CO}_2\text{Et}$ ) mit

Bicyclo[2.2.1]heptadien bei 90 °C nahezu quantitativ, während die oben beschriebene Reaktion mit inversem Elektronenbedarf in siedendem DMF nur etwa 50 % Ausbeute liefert.

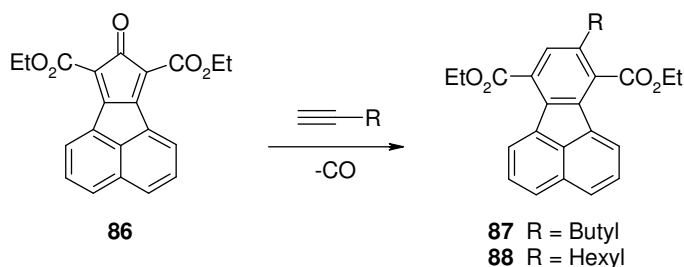


**Abb. 30** Herstellung der 7,10-Diarylfluoranthen-8,9-dicarbonsäurediethylester **84** und **85**.

Um zu überprüfen, ob die estersubstituierten Moleküle besser löslich in organischen Lösemitteln sind, wurde **83** über Suzuki-Reaktionen mit Phenyl- und Biphenylboronsäure zu **84** und **85** umgesetzt. Bei der Aufarbeitung zeigte sich allerdings, dass der Einfluss der Estergruppen auf die Löslichkeit der Moleküle nur sehr gering ist. **85** löst sich weder in polaren noch in unpolaren, niedersiedenden Lösemitteln merklich, so dass zur Reinigung durch Umkristallisation das hochsiedende 1-Chlornaphthalin als Lösemittel verwendet werden musste. **84** und **85** sind hellgelbe, feinkristalline Feststoffe und wurden mit Ausbeuten von ca. 30 % isoliert. Da die Esterfunktionen keine nennenswerte Steigerung der Löslichkeit bewirken, wurden keine weiteren Umsetzungen mit **83** durchgeführt.

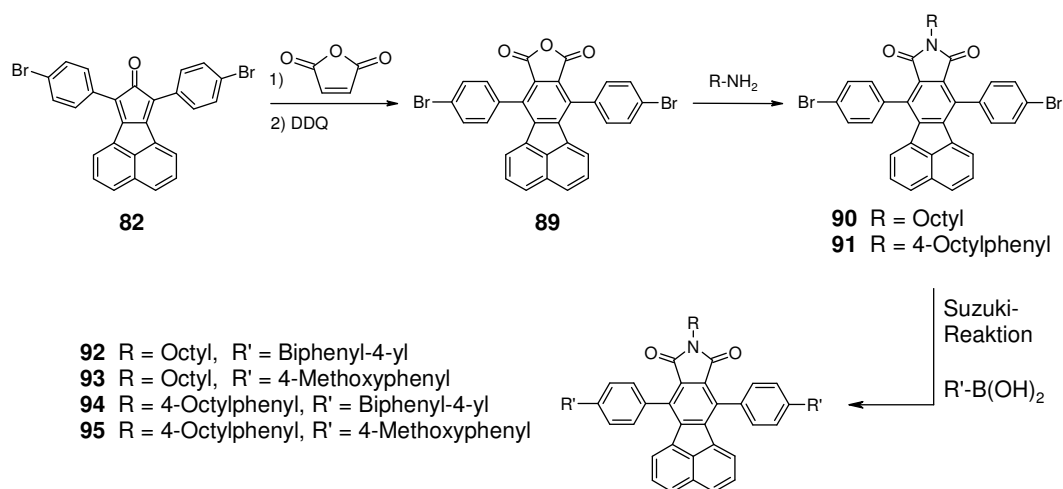
Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist die Einführung von Alkylsubstituenten. So wurden zunächst über Diels-Alder-Reaktionen von 8-Oxo-8H-cyclopent[a]acenaphthylen-7,9-dicarbonsäurediethylester (**86**) mit 1-Hexin bzw. 1-Octin die alkylsubstituierten Derivate 8-Butylfluoranthene-7,10-dicarbonsäurediethylester (**87**) und 8-Hexylfluoranthene-7,10-dicarbonsäurediethylester (**88**) synthetisiert (Abb. 31). Die Reaktionen liefern die wachsartigen Rohprodukte in schlechten Ausbeuten. Die anschließende Reinigung erwies sich in beiden Fällen als schwierig und verminderte die Ausbeuten der Reaktionen sehr stark. Sie liegt lediglich bei 12 % für **87** und bei 7 % für **88**, so dass keine weiteren Versuche unternommen wurden, 8-alkylsubstituierten Fluoranthene herzustellen.

Carboxylimide sind durch ihre hohe Resonanzenergie sehr gut stabilisiert und damit günstige Strukturelemente für Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Photostabilität<sup>[111]</sup> und hoher Fluoreszenzquantenausbeute<sup>[112],[113]</sup>. Durch Substitution des Iminstickstoffs mit langkettigen Alkylen oder alkylsubstituierten Phenylgruppen kann die Löslichkeit des Farbstoffs in organischen Lösemitteln erhöht werden.



**Abb. 31** Herstellung von 8-Hexylfluoranthren-7,10-dicarbonsäurediethylester (**88**).

Ausgehend vom Cyclopentadienon **82** lässt sich durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Oxidation mit DDQ 7,10-Bis-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäureanhydrid (**89**) in guten Ausbeuten herstellen<sup>[114]</sup>. Das Anhydrid wird analog der Synthese von 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid<sup>[115]</sup> mit 1-Octylamin bzw. 4-Octylanilin zu 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-octylacenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (**90**) bzw. 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-(4-octylphenyl)-acenaphtho[1,2-f]isoindol-8,10-dion (**91**) umgesetzt (Abb. 32). Werden diese Bromverbindungen als Ausgangssubstanzen für



**Abb. 32** Herstellung der Dicarbonsäureimide **90** - **95**.

Suzuki-Reaktionen mit 4-Biphenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure eingesetzt, erhält man die Verbindungen **92**, - **95**.

Bei den so hergestellten Dicarbonsäureimiden handelt es sich um gelbe bis orangefarbene, feinkristalline Pulver. Durch die eingeführte Alkylgruppe wird die Löslichkeit der Verbindungen so gesteigert, dass diese Derivate in Chloroform gut löslich sind und sich aus Ethanol umkristallisieren lassen.

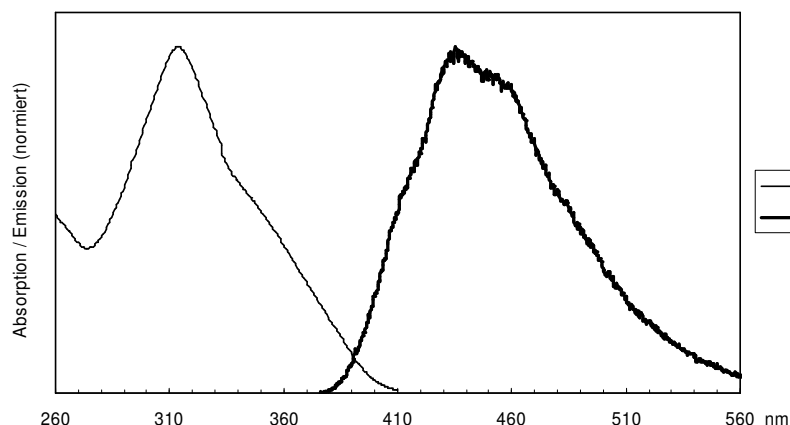
## 2.4.4 Diskussion der spektroskopischen Daten

### 2.4.4.1 IR- und Massenspektroskopie

Die IR-Spektren der 7,10-disubstituierten Fluoranthenverbindungen werden von den starken Banden der aromatischen Valenzschwingungen geprägt, aus denen sich die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen der einzelnen Substanzgruppen herausheben. So zeigen die IR-Spektren der Verbindungen **90** - **95** die starken C=O-Valenzschwingung der Imidgruppe bei  $\sim 1705$  und  $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ . Die C=O-Valenzschwingung der Fluoranthencarbonsäureethylester liegen im Bereich von  $1730 - 1750\text{ cm}^{-1}$  und sowohl die estersubstituierten, als auch die alkylsubstituierten Fluoranthenderivate zeigen C-H-Valenzschwingen zwischen  $2930$  und  $2950\text{ cm}^{-1}$ . In Massenspektren der Verbindungen sieht man neben dem Molekülpeak häufig noch den Peak für das zweifach positiv geladene Molekülion. Durch Benzylspaltung der Octylgruppe zeigen die Imide **90** - **95** ein Fragment  $[M^{++} - C_7H_{15}]^+$  mit einer Intensität zwischen 25 und 35 % (normiert auf den Molekülpeak).

### 2.4.4.2 Elektronenspektroskopie

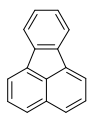
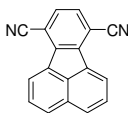
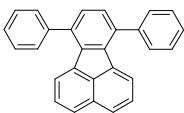
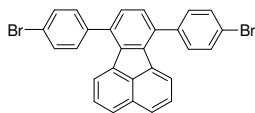
Das Absorptionsmaximum von **60** in Cyclohexan liegt bei 364 nm, das Emissionsmaximum bei 435 nm (Tab. 5). Nach der Einteilung von Berlman<sup>[101],[116]</sup> kann man die 7,10-diarylsubstituierten Fluoranthenderivate der Strukturklasse 4 zuordnen. Diese Klasse von Molekülen zeichnet sich durch einen nicht-planaren Grundzustand und einen angeregten Zustand mit erhöhter oder erniedrigter Nicht-Planarität aus. Die Verbindungen der Klasse 4 zeigen ein nur schwach strukturiertes



**Abb. 33** Absorptionsspektrum und Emissionsspektren (in Chloroform) von 10-[5-(4-Hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-fluoranthren-7-carbonitril (**76**). Die Spektren sind auf einen gemeinsamen Maximalwert normiert.

Absorptionsspektrum und breite, strukturlose Fluoreszenzbanden. Auf Grund der Konformationsänderungen, die diese Moleküle beim Elektronenübergang zeigen, sind die Stokes-Verschiebungen wesentlich größer als bei den planaren Verbindungen der Klasse 1, zu denen z.B. Perylen zu zählen ist. Durch die unstrukturierten und breiten UV/VIS- und Fluoreszenzbanden lassen sich in den Spektren der Fluoranthenderivate meist nur ein bis zwei lokale Absorptionsmaxima und oft nur ein Emissionsmaximum erkennen. Beispielhaft für diese Substanzklasse ist das Spektrum von 10-[5-(4-Hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-fluoranthren-7-carbonitril (**76**) in Abb. 33 dargestellt.

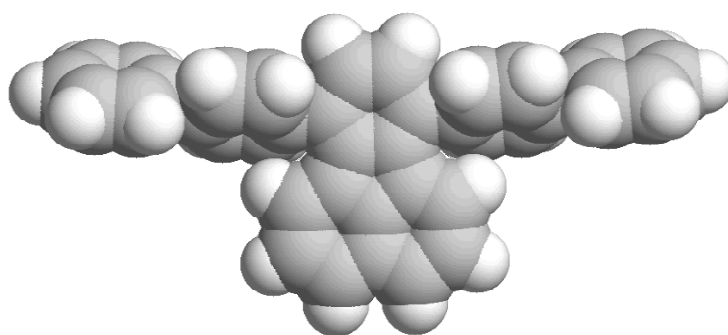
**Tab. 5** Absorptions- und Emissionsdaten ausgewählter Vergleichsverbindungen<sup>[95],[109]</sup>.

Verbindung	 <b>60</b>	 <b>69</b>	 <b>96</b>	 <b>97</b>
UV <sup>a)</sup>	364 <sup>e)</sup>	318 <sup>d)</sup>	367 <sup>e)</sup>	371 <sup>d)</sup>
FL <sup>b)</sup>	435 <sup>e)</sup>	424 <sup>d)</sup>	439 <sup>d)</sup>	440 <sup>d)</sup>
$\Delta \tilde{\nu}$ <sup>c)</sup>	4480	7860	4470	4230

a) UV/VIS-Absorptionsspektren  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ], d) gemessen in Chloroform, e) gemessen in Cyclohexan.



Die anhand dieser Spektren bestimmten Stokes-Verschiebungen können nicht mit den Literaturwerten verglichen werden. So gibt Berlman<sup>[95]</sup> eine Stokesverschiebung für Fluoranthren von  $3970\text{ cm}^{-1}$  an. Die für diesen Wert herangezogene, kürzestwellige Schulter im Emissionsspektrum wird in den vorliegenden Spektren der Fluoranthenderivate aber durch das längerwellige breite Maximum oft komplett überlagert. Verwendet man aber zur Berechnung der Stokes-Verschiebung dieses Maximum im Spektrum, so erhält man z.B. eine Stokesverschiebung von  $4480\text{ cm}^{-1}$  für Fluoranthren. In dieser Arbeit wurden zur direkten Vergleichbarkeit nur die aus den absoluten Maxima berechneten Stokes-Verschiebungen angegeben.

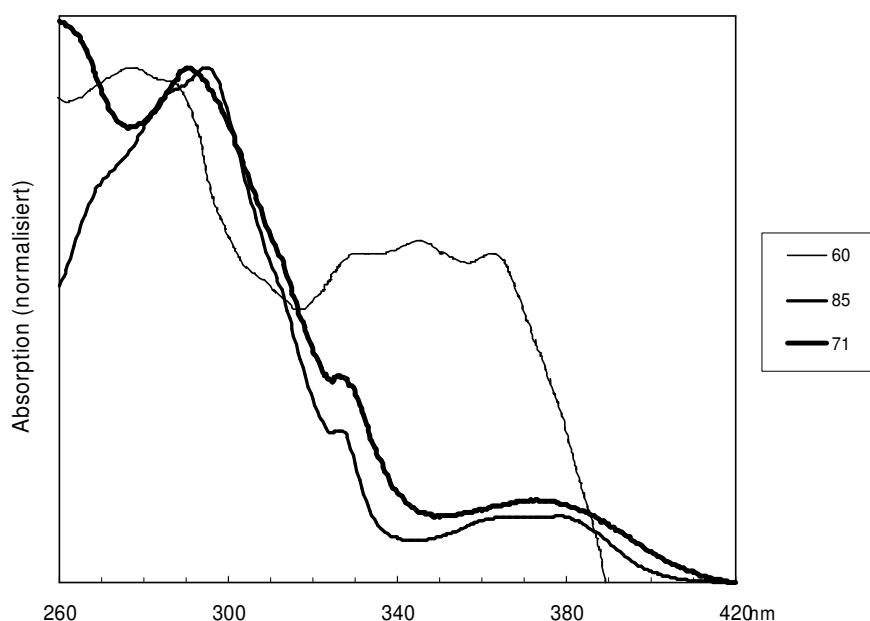


**Abb. 34** Raumfüllende Darstellung der berechneten Struktur von 7,10-Di-(4-biphenyl)-fluoranthren.

Durch die Substitution der Positionen 7 und 10 mit Phenylgruppen im 7,10-Diphenylfluoranthren (**96**) verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 3 nm bathochrom. Dieser bathochrome Shift ist durch die Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems zu erklären. Allerdings ist er so gering, dass man annehmen kann, dass die Phenylsubstituenten aus sterischen Gründen weit aus der Fluoranthenebene herausgedreht sind und somit nur schwach mit dem  $\pi$ -System des Chromophors konjugieren können. Eine AM1-optimierte Struktur von 7,10-Di-(4-biphenyl)-fluoranthren zeigt tatsächlich einen Verdrillungswinkel von  $62^\circ$  zwischen dem Chromophor und dem Phenylsubstituenten. Eine auf Basis dieser Geometrie durchgeführte PPP-SCF-Rechnung<sup>[93]</sup> sagt ein Absorptionsmaximum von 386 nm voraus, das zu 86 % aus dem HOMO-LUMO-Übergang besteht (Abb. 36).

Abb. 35 zeigt die normalisierten Absorptionsspektren von Fluoranthren (**60**), 7,10-Bis-(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäurediethylester (**85**) und

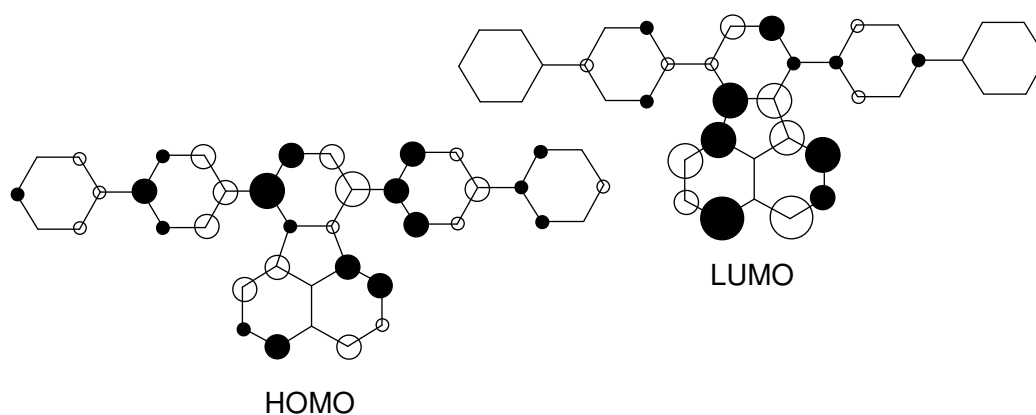
7,10-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)fluoranthen (**71**). Die Spektren zeigen eine  $\beta$ -Bande bei  $\sim 300$  nm und eine breite unstrukturierten  $p$ -Bande zwischen 340 und 390 nm. Bei den Verbindungen **85** und **71** wird einerseits die  $\beta$ -Bande durch die angrenzende  $p$ -Bande des aromatischen Substituenten verbreitert und im Vergleich zur  $p$ -Bande der Fluoranthengruppe intensiviert und andererseits die  $p$ -Bande der Fluoranthengruppe bathochrom verschoben.



**Abb. 35** Normalisierte Absorptionsspektren (in Chloroform) von Fluoranthen (**60**) und den Verbindungen **85** und **71**. Die Spektren sind auf das Absorptionsmaximum bei  $\sim 285$  nm normiert.

Ebenso wie die Lage des Absorptionsmaximums wird auch die Lage des Emissionsmaximums durch die Phenylsubstitution bei **96** im Vergleich zu **60** nur geringfügig bathochrom verschoben. Diese Beobachtung bedeutet, dass sich **96**, anders als bei den Anthracenderivaten beschrieben, im angeregten Zustand nicht planarisiert und die Phenylsubstituenten dadurch nur sehr gering mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Fluoranthens konjugieren können. Anhand der raumfüllenden Darstellung der AM1-optimierten Struktur von 7,10-Di-(4-biphenyl)-fluoranthen in Abb. 34 lässt sich zeigen, dass sich im planaren Molekül die ortho-Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten und die Wasserstoffatome in den Positionen 1 und 6 des Fluoranthens sehr nahe kommen würden. Es ist

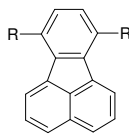
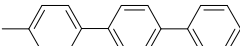
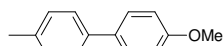
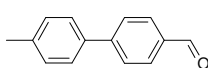
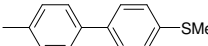
anzunehmen, dass die Abstoßung zwischen diesen Wasserstoffatomen die Planarisierung des Moleküls verhindert.



**Abb. 36** Orbitalkoeffizienten des HOMO und LUMO von 7,10-Di-(4-biphenyl)-fluoranthren. Schwarze Orbitale symbolisieren positive Orbitalkoeffizienten, weiße Orbitale negative Koeffizienten.

Fluoranthren-7,10-dicarbonitril (**69**), die Ausgangsverbindung zur Herstellung der pyrimidinsubstituierten Fluoranthenderivate, zeigt im Vergleich zum unsubstituierten Fluoranthren eine starke Blauverschiebung der Absorptionsbande (46 nm) und eine schwächere Blauverschiebung der Emissionsbande (11 nm). Der grosse hypsochrome Shift lässt sich ebenfalls durch die nach der PPP-SCF-Methode ermittelten Orbitalkoeffizienten des Fluoranthenderivats in Abb. 36 erklären. Der elektronenziehende Cyansubstituent senkt die energetische Lage des HOMOs und des LUMOs ab. Durch den grösseren Koeffizienten in den Positionen 7 und 10 des Fluoranthrenrings wird das HOMO allerdings stärker abgesenkt als das LUMO, wodurch sich die Energiedifferenz zwischen den zwei Grenzorbitalen vergrößert und die Übergangsbande blauverschoben wird. Vergleicht man die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **70** – **73** (Tab. 6) mit den Werten von **96** (Tab. 5), zeigt sich, dass durch die weitere Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima und der Emissionsmaxima zunimmt. Dabei ist die Emission des akzeptorsubstituierten Derivats **72** erwartungsgemäß langwelliger, als die von **70**. Die donorsubstituierten Derivate **71** und **73** zeigen stärker bathochrom verschobene Emissionsmaxima als erwartet, was sich durch den auxochromen Charakter der Methoxy- bzw. Methylthiogruppe erklären lässt.

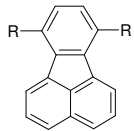
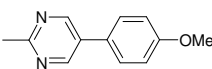
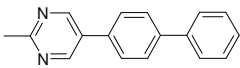
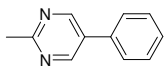
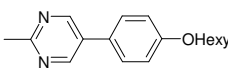
**Tab. 6** Spektroskopische Daten der 7,10-Diarylfluoranthene (**70**) – (**73**).

Nr.	Strukturformel 	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (FK) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
<b>70</b>	R = 	376	443	445	0.39	4000
<b>71</b>	R = 	373	450	451	0.39	4600
<b>72</b>	R = 	373	447	463	0.36	4400
<b>73</b>	R = 	371	448	461	0.34	4600

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Die Maxima der Absorptionsbanden der symmetrischen Pyrimidinderivate in Tab. 7 liegen mit Werten zwischen 313 und 317 nm im Bereich von **69**. Der elektronenziehenden Pyrimidylsubstituent zeigt in den Absorptionsspektren dieser Derivate also einen etwa genauso starken hypsochromen Effekt wie der Cyansubstituent im Spektrum von **69**. In den Emissionsspektren der Verbindungen **78** - **81** liegen die Maxima mit Werten zwischen 437 und 446 nm allerdings im Bereich der Verbindungen **70** – **73**. Offensichtlich wird der elektronenziehende Charakter des Pyrimidylsubstituenten, der eine hypsochrome Verschiebung erwarten lässt durch den bathochromen Effekt eines vergrößerten  $\pi$ -Systems überkompensiert. Eine Erklärung für diesen starken bathochromen Effekt der Pyrimidylsubstituenten kann das „Fehlen“ der Wasserstoffatome an den Positionen 1 und 3 im Vergleich zum Phenylsubstituenten liefern. Durch die geringere sterische Hinderung kann sich das pyrimidinsubstituierte Molekül besser planarisieren wodurch es zu einer grösseren Konjugation zwischen den  $\pi$ -Systemen der Substituenten und des Fluoranthenchromophors und damit zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung der Emissionsbande kommt.

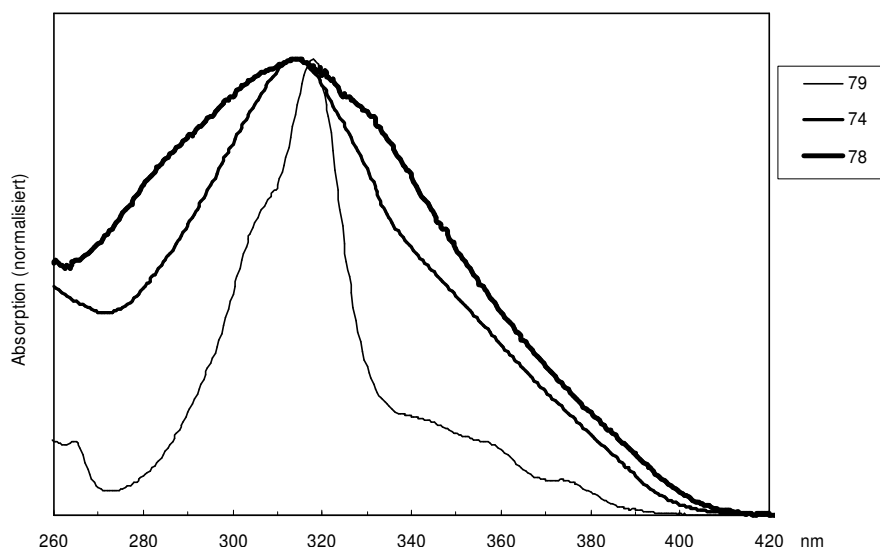
**Tab. 7** Spektroskopische Daten von Fluoranthren-7,10-dicarbonitril (**69**) und der 2,2'-(Fluoranthren-7,10-diyl)-5,5'-diaryl-dipyrimidine **78** - **81**

Nr.	Strukturformel 	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (FK) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
<b>69</b>	R = -CN	318	424	439	0.13	7860
<b>78</b>	R = 	315	444	454	0.20	9220
<b>79</b>	R = 	313	437	474	0.16	9070
<b>80</b>	R = 	316	446	453	0.16	9220
<b>81</b>	R = 	317	445	446	0.19	9070

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift [cm<sup>-1</sup>].

Diese Annahme wird durch die Emissions- und Absorptionsspektren der unsymmetrischen, pyrimidinsubstituierten Verbindung **74** bestätigt, die ein Absorptionsmaximum bei 314 nm zeigt. Die Maxima dieser Verbindung und der übrigen unsymmetrischen Derivate in Tab. 8 liegen damit im Bereich der symmetrischen Derivate aus Tab. 7.

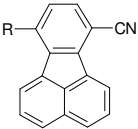
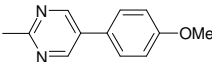
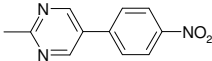
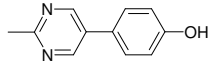
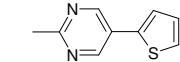
Abb. 37 zeigt die normalisierten Absorptionsspektren von Fluoranthren-7,10-dicarbonitril (**69**) und den Verbindungen **74** und **78**. Die Lage des Maximum der Banden ändert sich beim Übergang von **69** zu den pyrimidinsubstituierten Derivaten nur geringfügig, jedoch nimmt die Breite der Bande durch den Beitrag der *p*-Banden der Diazaphenylensubstituenten zu.



**Abb. 37** Normalisierte Absorptionsspektren (in Chloroform) von Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (**69**) und den Verbindungen **74** und **78**. Die Spektren sind auf das Absorptionsmaximum normiert.

Im Falle eines planaren, angeregten Zustands ist das konjugierte  $\pi$ -System von **74** kleiner als das von **78**, es kann also den hypsochromen Effekt der elektronenziehenden Substituenten nicht so stark kompensieren. Dadurch ist auch ersichtlich, warum das Emissionsmaximum von **74** mit 439 nm zwischen den Werten von **69** und **78** liegt. Die Emissionsbanden der übrigen unsymmetrischen Pyrimidinderivate aus Tab. 7 liegen mit 432 – 445 nm im erwarteten Bereich. Die mit dem elektronenziehenden Nitrosubstituenten substituierte Verbindung **75** zeigt in dieser Reihe die kürzestwellige Emission, die mit elektronenreichen und auxochromen Gruppen substituierten Derivate zeigen im Vergleich dazu die längerwelligen Emissionsmaxima.

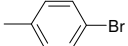
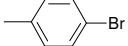
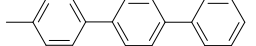
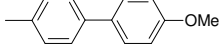
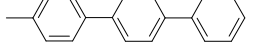
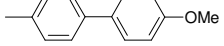
**Tab. 8** Spektroskopische Daten von Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (**69**) und der 10-[5-Arylpyrimidin-2-yl]fluoranthen-7-carbonitrile **74** – **77**.

Nr.	Strukturformel 	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (fest) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
<b>69</b>	R = -CN	318	424	439	0.13	7860
<b>74</b>	R = 	314	439	473	0.19	9070
<b>75</b>	R = 	315	432	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	8600
<b>76</b>	R = 	314	445	454	0.20	9380
<b>77</b>	R = 	316	434	465	0.15	8600

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]; f) nicht gemessen.

Die Absorptionsmaxima der Acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dione **90** bis **95** liegen zwischen 401 und 406 nm (Tab. 9) und damit etwa 30 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu den entsprechenden Fluoranthenderivaten **70**, **71** und **97**. Eine PPP-SCF-Rechnung auf Grundlage einer AM1-optimierten Struktur von 7,11-Diphenyl-acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (**98**) zeigt sowohl im HOMO als auch im LUMO an der Position des Stickstoffs einen Orbitalknoten (Abb. 38), weswegen der Substituent in der Position 9 nicht mit dem Chromophor in Wechselwirkung tritt und somit die Lage der Emissions- und Absorptionsbanden nahezu unabhängig davon sind.

**Tab. 9** Spektroskopische Daten der Acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dione **90** - **95**.

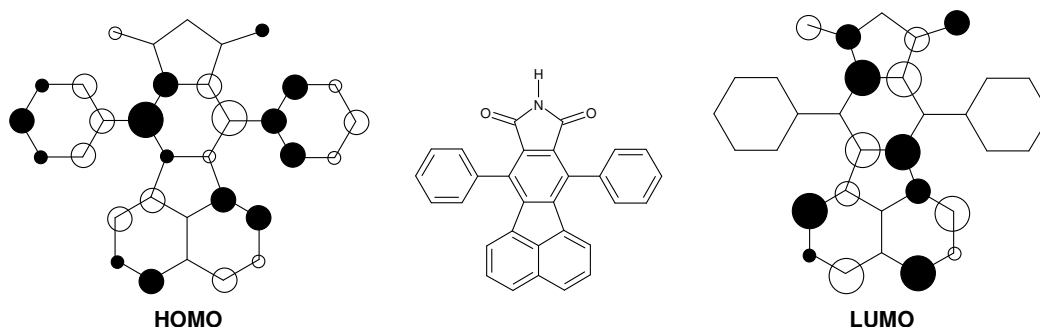
Nr.	Strukturformel		UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (FK) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
	R =	R' =					
<b>90</b>		Octyl 	401	441	474	0.21	2260
<b>91</b>		4-Octylphenyl 	403	444	474	0.02	2290
<b>92</b>		Octyl 	404	453	469	0.15	2670
<b>93</b>		Octyl 	404	473	479	0.06	3610
<b>94</b>		4-Octylphenyl 	406	458	478	-	2800
<b>95</b>		4-Octylphenyl 	406	476	479	-	3620

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift [cm<sup>-1</sup>].

Dagegen werden die UV/VIS- und Fluoreszenzspektren durch die Substituenten in den Positionen 7 und 11 in derselben Weise beeinflusst, wie es schon an den Fluoranthenderivaten **70**, **71** und **97** beobachtet wurde: die Emissionsspektren der bromsubstituierten Verbindungen **90** und **91** zeigen die kürzestwelligen, die methoxysubstituierten Derivate **93** und **95** die längstwelligen Maxima, die Maxima der Terphenylderivate **92** und **94** liegen dazwischen. Die Maxima der Festkörperfluoreszenzspektren der 7,10-disubstituierten Fluoranthenderivate sind gegenüber den Spektren in Lösung unterschiedlich stark bathochrom verschoben. Der Betrag der Verschiebung variiert zwischen 1 nm bei **71** und **81** und 37 nm bei **79**.



Es lässt sich aus den Messergebnissen kein Zusammenhang zwischen den Strukturen der Moleküle und dem Wellenlängenunterschied zwischen Fluoreszenz- und Festkörperfluoreszenzmaximum herstellen.



**Abb. 38** Orbitalkoeffizienten des HOMO und LUMO von 7,11-Diphenyl-acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (**98**). Schwarze Orbitale symbolisieren positive Orbitalkoeffizienten, weiße Orbitale negative Koeffizienten.

#### 2.4.5 Synthese der 3-substituierten Fluoranthenderivate

Als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Fluoranthenderivaten, die an der Position 3 substituiert sind, bietet sich 3-Bromacenaphthenchinon (**99**) an, welches durch Bromierung von **65** mit elementarem Brom in guten Ausbeuten erhalten wird<sup>[117]</sup>. **99** kann mit Arylboronsäuren nach der beschriebenen Methode in guten Ausbeuten zu den 3-substituierten Acenaphthenchinonderivaten **100** – **105** umgesetzt werden. Diese Verbindungen dienen als Substrate zur Herstellung der Acenaphtho[1,2-b]chinoxaline und der Benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitrile.

##### 2.4.5.1 Synthese der Acenaphtho[1,2-b]chinoxaline

Um elektronenarme aromatische Systeme zu erhalten, werden die Acenaphthenchinonderivate **100** – **105** mit 1,2-Phenylendiamin in siedendem Eisessig zu den Acenaphtho[1,2-b]chinoxalinen **106** – **111** kondensiert (Abb. 39). In zwei Fällen wird die Reaktionsfolge umgedreht und zunächst 3-Bromacenaphtho[1,2-b]chinoxalin (**112**) hergestellt, das sich durch Suzuki-reaktion zu den Zielverbindungen **113** und **114** umsetzen lässt. Im Falle der Formylverbindung wird dieser Reaktionsweg gewählt, um die Nebenreaktion des Amins mit der Formylgruppe zu verhindern. Im zweiten Fall konnte die benötigte Ausgangsverbindung bei der Reaktion von 3-Bromacenaphthenchinon mit 4-

Methylthiophenylboronsäure nicht in ausreichenden Mengen isoliert werden. Bei den Acenaphtho[1,2-b]chinoxalinen handelt es sich um gelbe bis orangefarbene feinkristalline Pulver, die sowohl in Lösung als auch im Feststoff eine intensive Fluoreszenz zeigen.

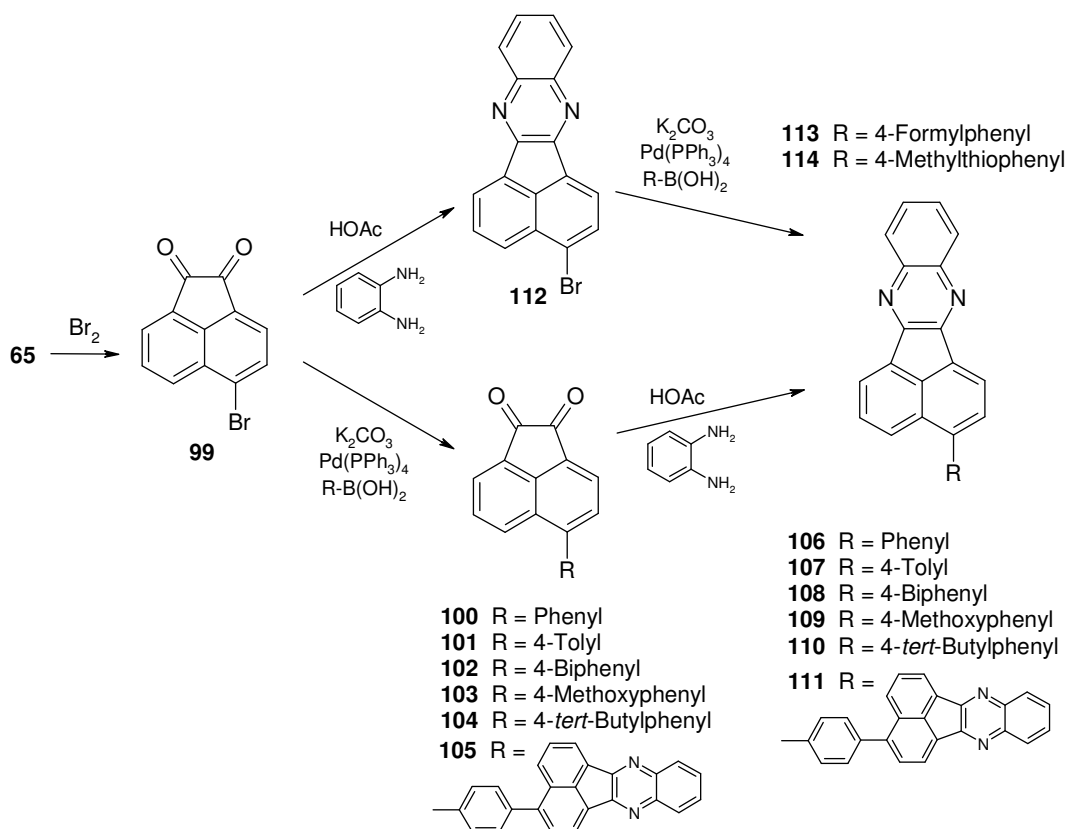
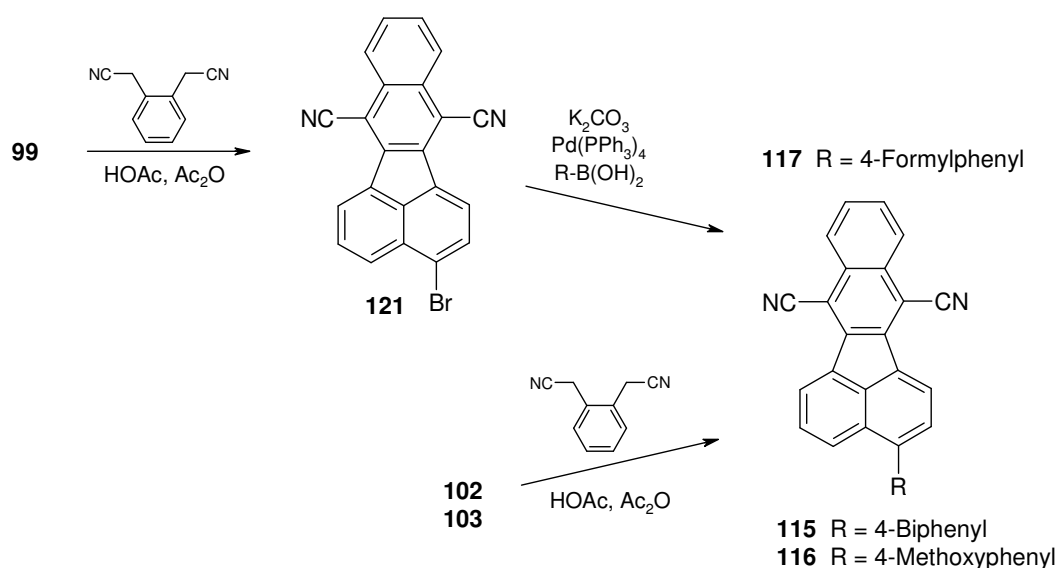


Abb. 39 Herstellung der Acenaphtho[1,2-b]chinoxaline **106 - 114**.

#### 2.4.5.2 Synthese der Benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitrile

Bei der Addition von 1,2-Benzoldiacetonitril an die Acenaphthenchinonderivate **102** und **103** und der anschließenden Wasserabspaltung in einer siedenden Mischung aus Eisessig und Essigsäureanhydrid erhält man die Benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitrile **115** und **116** (Abb. 40). 3-(4-Formylphenyl)benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (**117**) wurde, um die Reaktion von 1,2-Benzoldiacetonitril mit der Formylgruppe zu vermeiden, in einer umgedrehten Reaktionsfolge über **121** synthetisiert. Bei den neuen Verbindungen handelt es sich um gelbe, feinkristalline Pulver, die sowohl in Lösung als auch im Feststoff eine kräftige Fluoreszenz zeigen.



**Abb. 40** Herstellung der Benzo[k]fluoranthene-7,12-dicarbonitrile **115** – **117**.

### 2.4.5.3 Diskussion der spektroskopischen Daten

#### IR- und Massenspektroskopie:


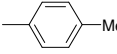
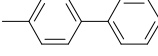
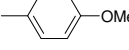
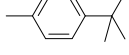
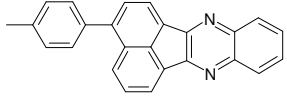
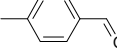
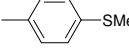
Die IR-Spektren der 3-substituierten Fluoranthenderivate werden von den starken Banden der aromatischen Valenzschwingungen geprägt, aus denen sich einerseits die C-N-Valenzschwingung der Verbindungen **115** – **117** bei  $2222\text{ cm}^{-1}$  und andererseits die Banden der funktionellen Gruppen an den Phenylsubstituenten herausheben. In den Massenspektren der Verbindungen sieht man neben dem Molekülpeak teilweise noch den Peak für das zweifach positiv geladene Molekülion. Fragmente, die durch Abspaltung von  $[\text{Me}^*]$  oder  $[\text{CHO}^*]$  entstehen, kann man bei den methoxy- und bei den formylsubstituierten Verbindungen beobachten.

#### Elektronenspektroskopie:

Durch Arylsubstitution in der Position 3 werden die Banden der 3-substituierten Fluoranthenderivate im Vergleich zu Fluoranthene verbreitert und bathochrom verschoben (Abb. 41). Aus den spektroskopischen Daten in Tab. 10 wird ersichtlich, dass der elektronische Charakter der Substituenten die Lage des Absorptionsmaximums der Acenaphtho[1,2-b]chinoxaline nicht in der erwarteten Art beeinflusst: sowohl das methoxysubstituierte Derivat **109**, als auch das formylsubstituierte Derivat **113** absorbieren rotverschoben im Vergleich zu **106**. Die

Verbindungen **109** und **114**, die mit den auxochromen Methoxy- und Methylthiogruppen substituiert sind, absorbieren bei 336 bzw. 338 nm. Das am stärksten bathochrome Absorptionsmaximum der hergestellten Chinoxalinderivate zeigt mit 373 nm **111**, die Verbindung mit dem grössten konjugierten  $\pi$ -System.

**Tab. 10** Spektroskopische Daten der 3-Arylacenaphtho[1,2-*b*]chinoxaline

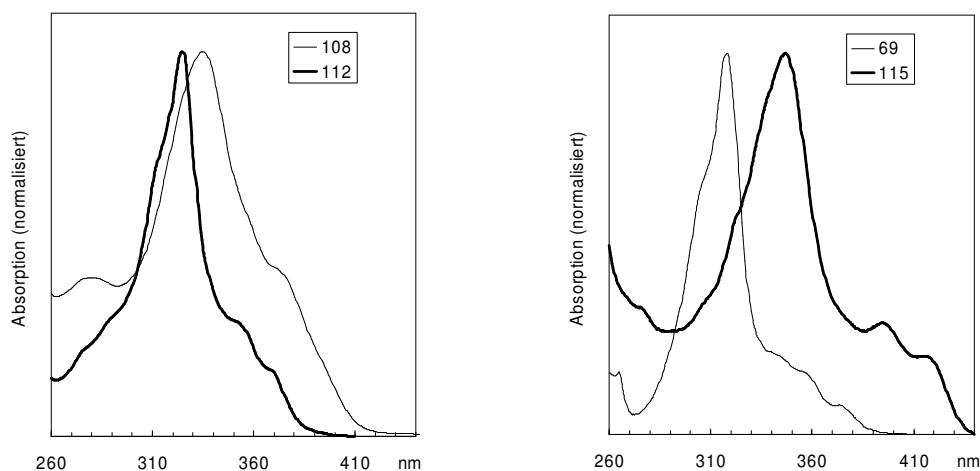
Nr.	Strukturformel	UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (FK) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
<b>106</b>	R = 	329	426	495	-	6920
<b>107</b>	R = 	332	435	480	0.12	7130
<b>108</b>	R = 	335	434	481	0.27	6810
<b>109</b>	R = 	336	452	499	0.26	7640
<b>110</b>	R = 	333	445	493	0.13	7560
<b>111</b>	R = 	373	431	490	0.06	3610
<b>113</b>	R = 	332	423	487	0.05	6480
<b>114</b>	R = 	338	458	499	0.39	7750

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Bei den Verbindungen **115** – **117** wird dagegen sowohl die Emissions- als auch die Absorptionsbande durch Akzeptorsubstitution in der Position 3 hypsochrom und durch Donorsubstitution bathochrom verschoben (Tab. 11).

Ebenso ist die Lage der Emissionsbanden der Chinoxaline abhängig von der Stärke der Donorwirkung des Phenylensubstituenten. Betrachtet man die NMR-Verschiebung des C-1-Wasserstoffs der entsprechenden Benzolderivate, so zeigt

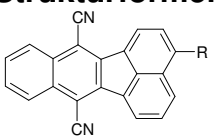
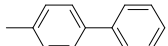
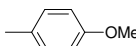
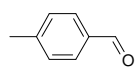
sich, dass die Emmisionsbande umso weiter bathochrom verschoben ist, je schwächer die entschirmende Wirkung des Substituenten im NMR-Spektrum ist. Nach dieser Reihenfolge ist die Acenaphtho[1,2-*b*]chinoxalin-3-yl-Gruppe ein etwas schwächerer Akzeptor als die Formylgruppe.



**Abb. 41** Absorptionsspektren (in Chloroform) der 3-substituierten Fluoranthenderivate. Die Spektren sind auf ein gemeinsames Absorptionsmaximum normiert.

Die Festkörperfluoreszenz der 3-substituierten Fluoranthenderivate ist mit durchschnittlich 45 nm deutlich bathochrom gegenüber der Fluoreszenz in Lösung verschoben. Der Grund hierfür sind die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristallverband, weswegen die elektronischen Eigenschaften nicht mehr durch ein einzelnes Molekül, wie in verdünnten Lösungen, sondern durch das ganze Kollektiv beschrieben werden müssen<sup>[118],[119]</sup>.

**Tab. 11** Spektroskopische Daten der 3-Arylbenzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitrile

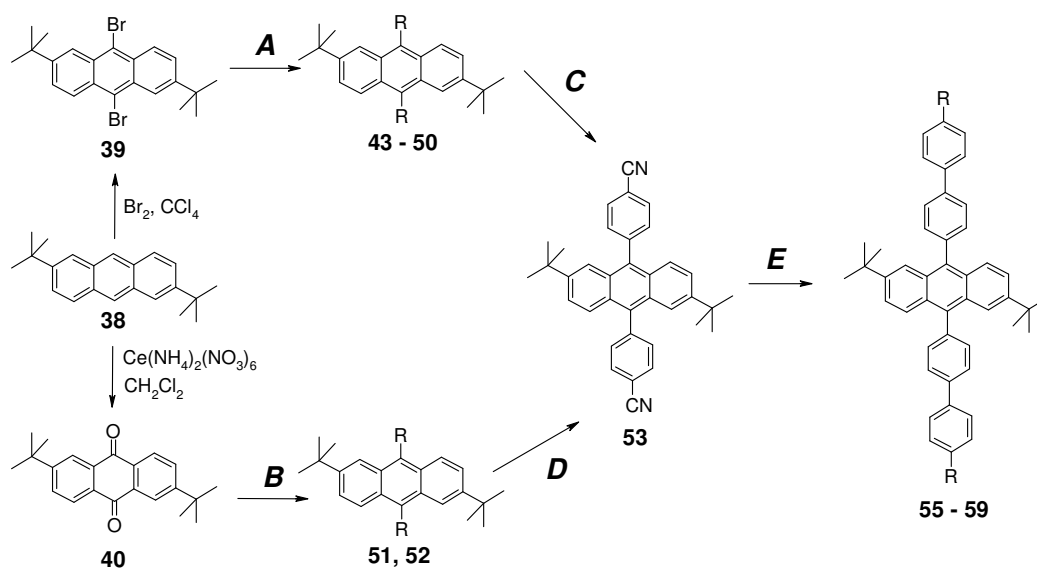
Nr.	Strukturformel		UV/VIS <sup>a)</sup>	FL <sup>b)</sup>	FL (FK) <sup>c)</sup>	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ <sup>e)</sup>
							
115	R =		347	464	490	0.63	7300
116	R =		349	491	518	0.40	8300
117	R =		343	427	477	0.60	5700

a) UV/VIS-Absorptionsspektrum (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; b) Fluoreszenz (Chloroform)  $\lambda_{\max}$  [nm]; c) Fluoreszenz (Festkörper)  $\lambda_{\max}$  [nm]; d) Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform); e) Stokes-Shift  $\Delta\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>].

## 3 Zusammenfassung

### 3.1 Anthracenderivate

Durch Suzuki-Kupplung (**A**) gelingt es, ausgehend von 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) 9,10-diarylsubstituierte Anthracenderivate **41** – **48** und **51** mit Ausbeuten von 22 – 82 % herzustellen. Die Kupplung von halogensubstituierten Arylen erfolgt durch nucleophile Addition (**B**) einer Arylgrignardverbindung an 2,6-Di-*tert*-butylanthrachinon (**40**) mit anschließender wässriger Aufarbeitung und Reduktion. Die Zielverbindungen **49** und **50** konnten in Ausbeuten von 41 und 92 % isoliert werden. 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butyl(antracen-9,10-diyl))-benzonitril (**51**) kann einerseits durch Umsetzung von **46** mit Ammoniak und anschließende Oxidation (**C**) hergestellt werden, andererseits auch auf einem wirtschaftlicheren Syntheseweg nach der Rosemund-von-Braun-Reaktion (**D**) durch Umsetzung von **49** mit Cu(I)CN.



<b>41</b>	R = 2-Thienyl	<b>42</b>	R = 4-Methylphenyl	<b>43</b>	R = Biphenyl-4-yl
<b>44</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>45</b>	R = 4-Thiomethylphenyl	<b>46</b>	R = 4-Formylphenyl
<b>47</b>	R = 4- <i>tert</i> -Butylphenyl	<b>48</b>	R = 1-Naphthyl	<b>49</b>	R = 4-Bromophenyl
<b>50</b>	R = 4-Iodophenyl	<b>55</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>56</b>	R = Biphenyl-4-yl
<b>57</b>	R = Phenyl	<b>58</b>	R = 4-Nitrophenyl	<b>59</b>	R = CN

Eine zweite Gruppe von Anthracenderivaten (**55** – **59**) wird ausgehend von **51** durch Pyrimidin-Kondensation aus Amidinen und Vinamidiniumsalzen mit Ausbeuten von 60-80% synthetisiert.

Anhand der Röntgen-Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **46** und **48** kann die Lage der Oligophenylreste und der Einfluss von Packungseffekten auf die Festkörperfluoreszenz untersucht werden. Die Anthracengrundkörper sind im Kristall fischgrätenartig zueinander angeordnet. In beiden Verbindungen sind die Phenyl- bzw. Naphtylreste aus der Anthracenebene herausgedreht, so dass keine Konjugation mit dem Antracenchromophor stattfindet. Die Naphtylgruppen sind annähernd coplanar angeordnet, aber so zueinander versetzt, dass die  $\pi$ -Systeme benachbarter Naphtylsubstituenten nicht miteinander wechselwirken können.

Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **41** - **51** und **55** - **59** sind im Vergleich zum unsubstituierten Anthracen nur geringfügig bathochrom verschoben, da die Arylsubstituenten im Grundzustand aufgrund des Verdrillungswinkels nicht mit den Chromophor konjugieren können. Bei **55** - **59** erscheint deutlich die zusätzliche *p*-Bande der Diazaphenyleinheit, deren Lage von dem jeweiligen Substituenten abhängig ist.

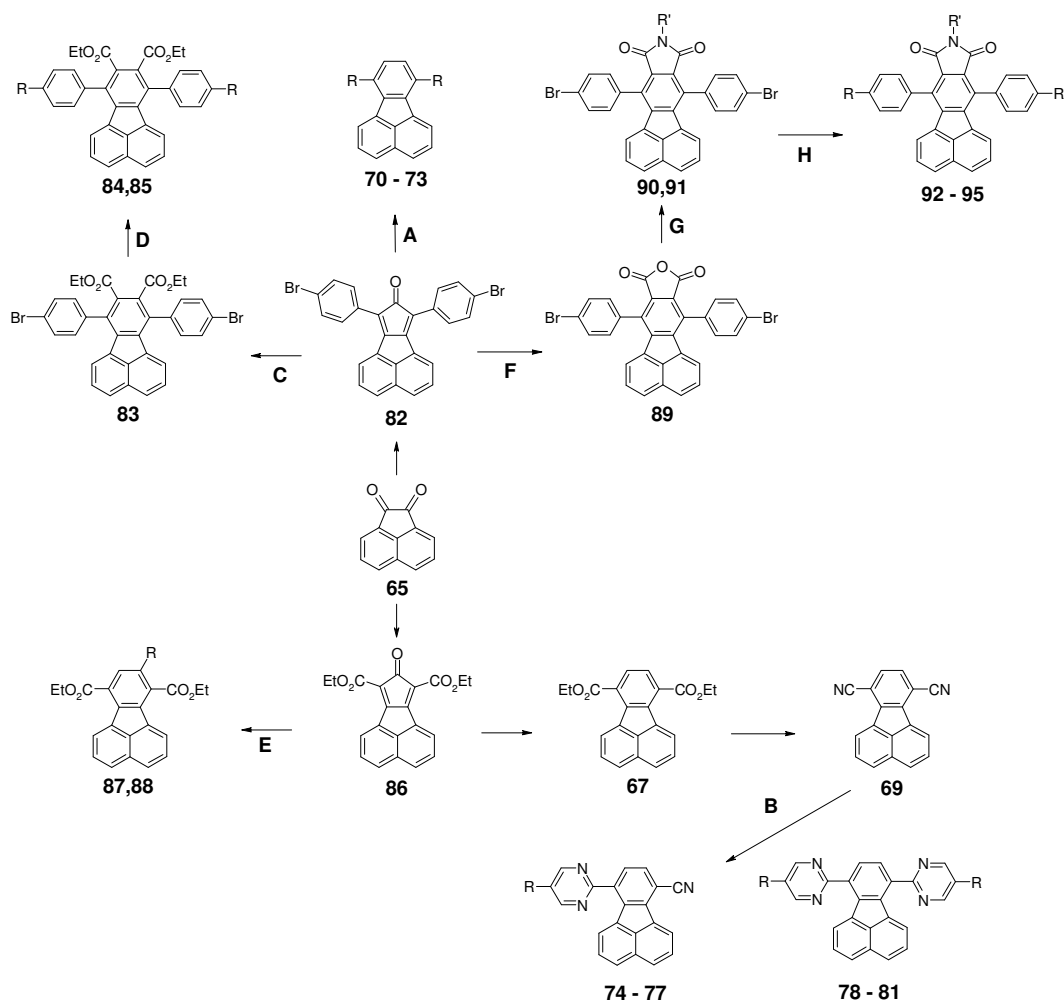
Die Emissionsbanden werden hingegen durch die Planarisierung der Struktur im angeregten Zustand stark vom elektronischen Charakter der Substituenten beeinflusst, so dass mit steigendem Akzeptorcharakter eine bathochrome Verschiebung erreicht wird. Lediglich **44** und **45** sind aufgrund des auxochromen Charakters der Methoxy- und Thiomethoxygruppe stärker bathochrom verschoben als erwartet und **48** ist aufgrund der sterischen Hinderung der Naphtylgruppe hypsochrom verschoben. Die Pyrimidin-Derivate zeigen eine stärkere bathochrome Verschiebung der Emissionsbande als die einfachen, arylsubstituierten Verbindungen.

### **3.2 Fluoranthenderivate**

Die Oligophenylene-Derivate **70** - **73** von Fluoranthen werden durch Suzuki-Kupplung (**A**) ausgehend von 7,10-Di-(4-Bromphenyl)fluoranthen (**67**) in Ausbeuten von 25 – 35 % hergestellt. Die Synthese der pyrimidinsubstituierten Fluoranthenderivaten **74** - **77** und **78** - **81** gelingt durch Kondensation von Amidinen und



Vinamidiniumsalzen (**B**) ausgehend von Fluoranthren-7,10-dicarbonsäurediethylester **67** über **69** in Ausbeuten zwischen 27 und 65 %.



<b>70</b>	R = Biphenyl-4-yl	<b>71</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>72</b>	R = 4-Formylphenyl
<b>73</b>	R = 4-Thiomethylphenyl	<b>74</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>75</b>	R = 4-Nitrophenyl
<b>76</b>	R = 4-Hydroxyphenyl	<b>77</b>	R = 2-Thienyl	<b>78</b>	R = 4-Methoxyphenyl
<b>79</b>	R = Biphenyl-4-yl	<b>80</b>	R = 4-Phenyl	<b>81</b>	R = 4-Hexoxyphenyl
<b>84</b>	R = Phenyl	<b>85</b>	R = Biphenyl-4-yl	<b>87</b>	R = Butyl
<b>88</b>	R = Hexyl	<b>90</b>	R' = Octyl	<b>91</b>	R' = 4-Octylphenyl
<b>92</b>	R' = Octyl R = Biphenyl-4-yl	<b>93</b>	R' = Octyl R = 4-Methoxyphenyl	<b>94</b>	R' = 4-Octylphenyl R = Biphenyl-4-yl
<b>95</b>	R' = 4-Octylphenyl R = 4-Methoxyphenyl				

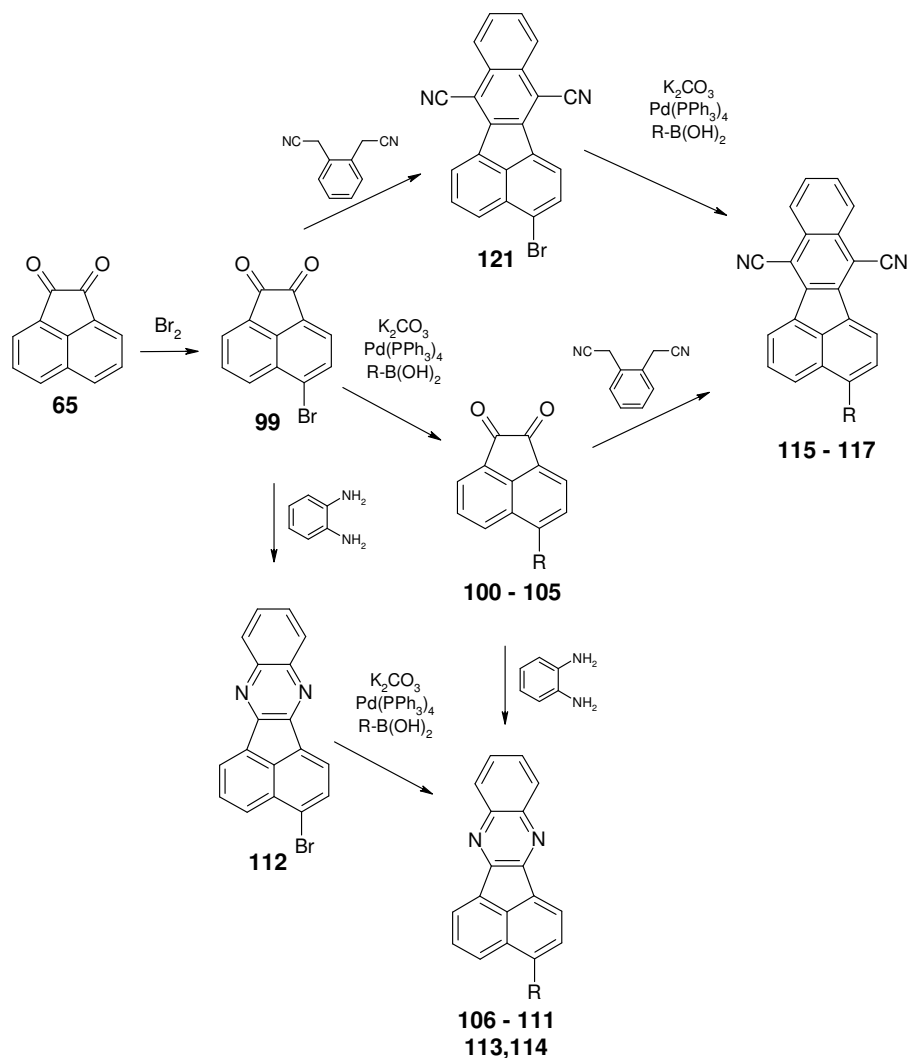
Es wurde versucht die Löslichkeit dieser Verbindungen durch zusätzliche Substitution mit löslichkeitssteigernden Resten zu erhöhen. Die Einführung von 8,9-Dicarbonsäureestern durch Diels-Alder-Reaktionen (**C**) und anschließender Suzuki-Kupplung (**D**) führt zu den Verbindungen **84** und **85**, die allerdings keine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösemitteln zeigen. Die Substitution von Fluoranthen an der Position 8 mit Alkylresten durch Diels-Alder-Reaktionen (**E**) zu **87** und **88** verläuft nur in äußerst schlechten Ausbeuten von 7 bzw. 12 %. Die Synthese von Carboxylimiden durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid, anschließender Oxidation (**F**) und Umsetzung mit Aminen (**G**) gefolgt von einer Suzuki-Kupplung (**H**) liefert die gut löslichen Produkte **92** - **95** in guten Ausbeuten.

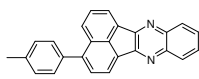
Die phenylensubstituierten Verbindungen zeigen nur geringen Einfluß der Substituenten auf das Hauptabsorptionsmaximum, da die Reste nicht in der Fluoranthenebene liegen. Die *p*-Bande ist deutlich bathochrom verschoben und die *β*-Bande gewinnt merklich an Intensität.

Die Lage der Emissionsmaxima verschiebt sich nur geringfügig bathochrom, da sich hier die Phenyle im angeregten Zustand nicht planarisieren und nur gering mit dem Fluoranthengrundkörper konjugieren. Die Absorptions- und Emissionsbanden von Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (**69**) sind aufgrund des elektronenziehenden Charakters der Nitrilgruppe stark hypsochrom verschoben. Ebenso verhalten sich die symmetrischen Pyrimidinderivate in der Absorption, deren Emission aber im Vergleich zum Dinitril bathochrom verschoben ist. Hier kann man davon ausgehen, dass eine Planarisierung und somit eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems im angeregten Zustand eintritt. Dies wird durch die Absorption und Emission der unsymmetrischen Verbindungen bestätigt.

Die Absorption der Isoindol-Derivate **92** - **95** ist im Vergleich zu den entsprechenden Fluoranthenderivate stark langwellig verschoben. Die Spektren werden von den Substituenten an Position 9 nicht beeinflusst, so dass sie gleiche Abhängigkeiten von den Substituenten an Position 7 und 11 zeigen wie **70** und **71**. Die an Position 3 substituierten Fluoranthenderivate **106** – **111** werden durch Suzukireaktion an 3-Bromacenaphthenchinon (**99**) und anschließender Kondensation der entstandenen Acenaphthenchinonderivate **100** – **105** mit 1,2-Phenylendiamin zu Acenaphtho[1,2-

b]chinoxalinderivaten synthetisiert. Im Fall von **113** und **114** erfolgt der Reaktionsablauf in umgekehrter Reihenfolge über **112**.



<b>100</b>	R = Phenyl	<b>101</b>	R = 4-Tolyl	<b>102</b>	R = 4-Biphenyl
<b>103</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>104</b>	R = 4- <i>tert</i> -Butylphenyl	<b>106</b>	R = Phenyl
<b>107</b>	R = 4-Tolyl	<b>108</b>	R = 4-Biphenyl	<b>109</b>	R = 4-Methoxyphenyl
<b>110</b>	R = 4- <i>tert</i> -Butylphenyl	<b>113</b>	R = 4-Formylphenyl	<b>114</b>	R = 4-Methylthiophenyl
<b>115</b>	R = 4-Biphenyl	<b>116</b>	R = 4-Methoxyphenyl	<b>117</b>	R = 4-Formylphenyl
<b>105</b> <b>111</b>	R = 				

Die Benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitrile **115** und **116** können durch Kondensation der Acenaphthenchinonderivate **102** und **103** mit 1,2-Benzoldiacetonitril synthetisiert werden. **117** wird wiederum auf einem alternativen Syntheseweg über **121** hergestellt.

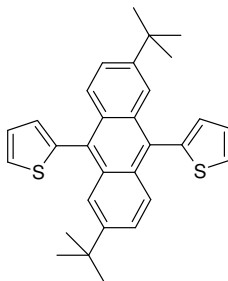
Die Arylsubstitution an Position 3 der Fluoranthren bewirkt eine Verbreiterung und bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Die Lage der Emissionsbande ist stark abhängig von der Donorwirkung des Phenylsubstituenten.

## 4 Experimenteller Teil

- <sup>1</sup>H NMR-Spektren: Bruker ARX 300 (300 MHz), Varian VXR 400S (400 MHz), Bruker AMX 600 (600 MHz).  
<sup>1</sup>H NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> und [D]TFA wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard, <sup>1</sup>H NMR-Spektren in [D<sub>6</sub>]DMSO wurden ohne internen Standard gemessen.
- <sup>13</sup>C NMR-Spektren: Bruker ARX 300 (75 MHz), Varian VXR 400S (100 MHz), Bruker AMX 600 (150 MHz).  
<sup>13</sup>C NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> und [D]TFA wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard, <sup>13</sup>C NMR-Spektren in [D<sub>6</sub>]DMSO wurden ohne internen Standard gemessen.
- IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR-Spectrum 1000, Bruker IFS 45.
- UV/VIS-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 16.  
Zur graphischen Darstellung wurde das Programm wUVIS verwendet.
- Massenspektren: MAT 95Q Sektorfeld-Quadropol Hybridgerät (Finnigan MAT, Bremen) mit kombinierter EI/CI-Quelle und Datensystem ICIS II. bzw. MAT 90 Sektorfeldgerät (Finnigan MAT, Bremen) mit offener EI-Quelle und Datensystem ICIS II.
- Schmelzpunkte: Büchi B – 540  
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
- Elementaranalysen: Mikrochemisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.

---

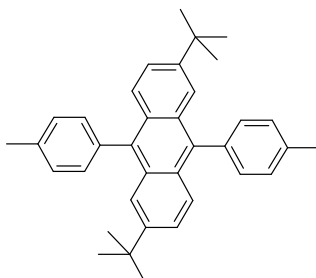
Röntgenstrukturanalysen:	Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilian-Universität München von Dr. K. Polborn mit einem ENRAF-NONIUS CAD4-Einkristall-Diffraktometer durchgeführt.
Fluoreszenzspektren:	Perkin-Elmer LS 50 B.
Fluoreszenzquantenausbeuten:	vgl. H. Langhals <i>et al.</i> <sup>[120]</sup>
Allgemeine experimentelle Hinweise:	Alle Experimente mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff-Schutzgas durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Zur Elementaranalyse wurden Festkörper im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 50 °C unterhalb ihres Schmelzpunktes getrocknet. Aus DMSO bzw. 1-Chlornaphthalin kristallisierte Festkörper wurden vor dem Trocknen gut verrieben und ausgiebig mit Wasser bzw. Toluol gewaschen. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate im Allgemeinen Teil oder im Experimentellen Teil angegeben wurden, sind im Handel erhältlich. Die präparative Trennung mittels Flash-Chromatographie wurde in Säulen mit eingesetzter Frittenplatte (45 x 3 cm bzw. 50 x 4 cm), gepackt mit Kieselgel 60 (0.035 - 0.063 mm) der Firma Merck durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatogramme wurden DC-Alufolien der Firma Merck (Kieselgel: 60 F <sub>254</sub> , Schichtdicke: 0.2 mm) als stationäre Phase verwendet.

**1. 2,2'-[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]dithiophen (41)**

Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**39**) (0.45 g, 1.00 mmol), 2-Thienylboronsäure (0.31 g, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (0.67 g, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.12 g, 0.10 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20 ml DME und 10 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 0.32 g (71 %), zitronengelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3070  $\text{cm}^{-1}$ , 2962, 2902, 2867, 1935, 1789, 1627, 1508, 1478, 1459, 1444, 1407, 1393, 1371, 1362, 1328, 1289, 1259, 1222, 1201, 1175, 1138, 1119, 1087, 1068, 1036, 1021, 953, 903, 885, 860, 849, 837, 822, 742, 729, 699, 647, 613, 595, 544, 511, 427. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 399 nm (3.240), 381 (3.231). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 432 nm. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 ppm (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.20 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2 H, 5'-H), 7.30 (dd,  $^3J$  = 5.1 Hz,  $^3J$  = 3.4 Hz, 2 H, 4'-H), 7.48 (dd,  $^3J$  = 9.2 Hz,  $^4J$  = 1.9 Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.60 (dd,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2 H, 3'-H), 7.77 (dd,  $^4J$  = 1.9 Hz,  $^5J$  = 0.6 Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.81 (d,  $^3J$  = 9.3 Hz,  $^5J$  = 0.6 Hz, 2 H, 4-H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.8 ppm, 35.0, 120.9, 125.0, 126.3, 126.6, 127.0, 129.3, 129.4, 130.2, 131.1, 139.3, 147.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 454 (100)[ $\text{M}^+$ ], 439 (21)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{S}_2$  (454.7): ber. C 79.25 H 6.65 S 14.10; gef. C 79.77 H 6.56 S 13.94.

## 2. 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(4-tolyl)anthracen (42)

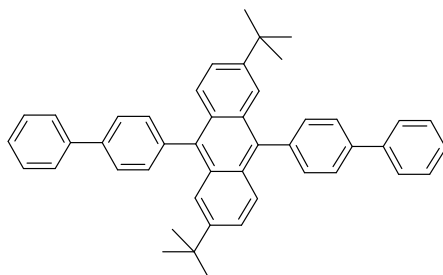


Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-Tolylboronsäure (330 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 390 mg (82 %), farbloses Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962  $\text{cm}^{-1}$ , 12628, 1515, 1478, 1460, 1384, 1362, 1258, 1109, 1022, 970, 886, 818, 809, 600, 520. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 396 nm (3.984), 378 (3.982). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 428 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 437 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.302422$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 95 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26 ppm (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.54 (s, 6 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 7.35 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H), 7.39 (dd,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.62 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.66 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 2 H, 4-H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.4 ppm (Ar- $\text{CH}_3$ ), 30.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 121.2, 124.1, 126.6, 128.8, 128.9, 129.6, 131.2, 136.2, 136.7, 146.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 470 (100)[ $\text{M}^+$ ], 455 (16)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}$  (470.7) ber. C 91.86, H 8.14; gef. C 91.88, H 8.09.



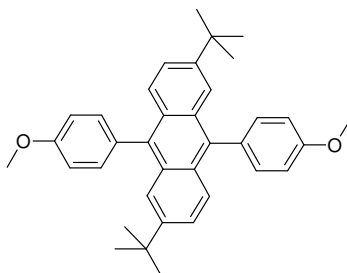
### 3. 9,10-Di-(4-biphenyl)-2,6-di-*tert*-butylanthracen (43)



Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (0.48 g, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 10.0 ml DME, 10.0 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 400 mg (68 %), hellgelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

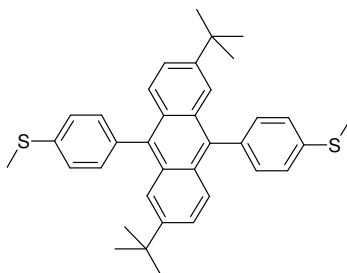
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059  $\text{cm}^{-1}$ , 3029, 2963, 2903, 2868, 1919, 1627, 1600, 1488, 1458, 1411, 1383, 1362, 1257, 1203, 1146, 1109, 1095, 1075, 1022, 1008, 996, 969, 923, 886, 850, 827, 817, 762, 741, 730, 697, 641, 599, 568, 505, 435. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 268 nm (5.024), 363 (4.075), 380 (4.162), 397 (4.165). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 438 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.291978$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 96 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.22 ppm (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.14 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4-H, 8-H), 7.26 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 4-H, 7-H), 7.31 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.53 (m, 6 H, Biphenyl-H), 7.79 (m, 8 H, Biphenyl-H), 7.90 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2$  Hz, 4 H, Biphenyl-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DEPT,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.7 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 121.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 123.6 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 124.7 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 127.2 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 127.6 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 128.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 128.3 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 129.3 ( $\underline{\text{CH}}$ ). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 594 (100)[ $\text{M}^+$ ], 579 (13)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}$  (594.9): ber. C 92.88, H 7.12; gef. C 92.68, H 7.00.

#### 4. (2,6-Di-*tert*-butyl)-9,10-bis(4-methoxyphenyl)anthracen (**44**)



Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (360 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 440 mg (87%), hellgelbes Pulver, Schmp. 277 - 279 °C.

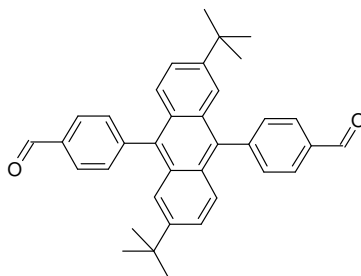
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3001  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2904, 2868, 2834, 1608, 1514, 1479, 1459, 1440, 1384, 1362, 1285, 1246, 1174, 1106, 1034, 968, 820, 758, 610, 601. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 397 nm (3.963), 378 (3.970). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 434 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 449 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.265131$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 89 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 ppm (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.97 ppm (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.12 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.41 (dd,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.63 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.67 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 2 H, 4-H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.8 ppm, 34.9, 55.3, 113.7, 121.2, 124.2, 126.6, 129.0, 129.8, 131.4, 132.4, 136.0, 146.6, 158.8. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 502 (100)[ $\text{M}^+$ ], 487 (15)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_2$  (502.7): ber. C 86.02, H 7.62; gef. C 86.03, H 7.57.

**5. 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-bis(4-methylthiophenyl)anthracen (45)**

Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-Methylthiophenylboronsäure (400 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 430 mg (80 %), farblose Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

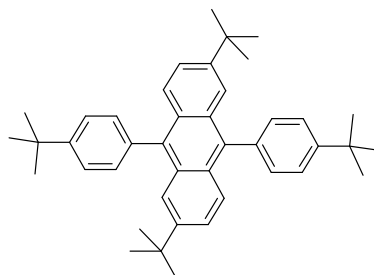
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3069  $\text{cm}^{-1}$ , 3032, 2962, 2921, 2867, 1774, 1627, 1596, 1495, 1478, 1460, 1438, 1383, 1362, 1320, 1291, 1258, 1202, 1186, 1148, 1098, 1087, 1017, 968, 921, 886, 813, 724, 646, 629, 600, 554, 521, 430. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 397 nm (4.061), 379 (4.058), 365 (3.975). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 436 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 435 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.202492$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 95 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.29 ppm (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.62 (s, 6 H,  $\text{SCH}_3$ ), 7.38 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.48 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H), 7.41 (m, 2 H, 3-H, 7-H), 7.61 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.65 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 2 H, 4-H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.8 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $\text{SCH}_3$ ), 121.0, 124.4, 126.3, 126.5, 128.7, 129.6, 131.8, 135.8, 136.0, 137.3, 146.9. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 534 (100)[ $\text{M}^+$ ], 519 (12)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{S}_2$  (535.8): ber. C 80.85, H 7.19, S 11.99; gef. C 81.26, H 7.08, S 12.15.

## 6. 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)dibenzaldehyd (46)



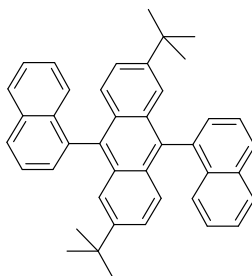
Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (360 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 360 mg (71 %), zitronengelbe Kristallplättchen, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3064  $\text{cm}^{-1}$ , 2961, 2905, 2868, 2827, 2727, 1705, 1628, 1604, 1566, 1508, 1480, 1461, 1412, 1384, 1362, 1302, 1284, 1259, 1207, 1166, 1146, 1095, 1018, 970, 923, 883, 851, 817, 766, 743, 728, 674, 646, 628, 601, 555, 518, 429. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 394 nm (3.341), 381 (3.306), 379 (3.307). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 462 nm, 488. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 449 nm, 461. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.257875$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 55 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 ppm (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.46 (dd,  $^3J = 9.1$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.50 (d,  $^4J = 1.2$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.56 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H, 4-H, 8-H), 7.69 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 8.15 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H), 10.22 (s, 2 H,  $\text{CHO}$ ). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.7 ppm, 35.0, 120.6, 125.1, 126.1, 128.1, 129.0, 129.8, 132.1, 135.4, 135.6, 146.2, 147.7, 192.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 498 (100)[ $\text{M}^+$ ], 483 (28)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (498.7): ber. C 86.71, H 6.87; gef. C 86.76, H 6.85.

**7. 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(4- *tert*-butylphenyl)anthracen (47)**

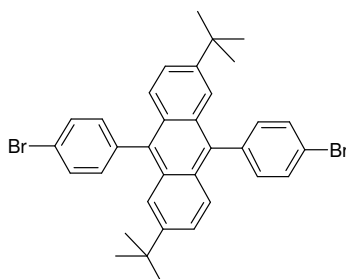
Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (430 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 470 mg (86 %), feine farblose Kristallnadeln, Schmp. >300 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435  $\text{cm}^{-1}$ , 3069, 3032, 2964, 2903, 2868, 1917, 1774, 1627, 1512, 1479, 1460, 1412, 1384, 1361, 1290, 1259, 1202, 1150, 1108, 1020, 969, 923, 888, 822, 815, 775, 743, 729, 718, 695, 647, 599, 572, 464, 428. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 396 nm (3.993), 377 (3.995), 361 (3.897). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 430 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 428 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.32476$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 95 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 ppm (s, 37 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ), 7.37 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Phenylen-H), 7.45 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Phenylen-H), 7.46 (dd,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 2H, 3-H, 7-H), 7.57 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 2H, 1-H, 5-H), 7.61 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 2H, 4-H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.9 ppm, 30.1, 115.9, 116.7, 119.8, 121.4, 123.6, 124.5, 126.7, 128.1, 130.3, 133.3, 142.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 555 (100)[ $\text{M}^+$ ], 540 (10)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}$  (554.9): ber. C 90.92, H 9.08; gef. C 91.02, H 8.93.

## 8. 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracen (48)



Eine Mischung aus 9,10-Dibrom-2,6-di-*tert*-butylantracen (**39**) (450 mg, 1.00 mmol), 1-Naphtylboronsäure (410 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 10.0 ml DME, 10.0 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 410 mg (75 %), feine farblose Kristallnadeln, Schmp. >300 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3044  $\text{cm}^{-1}$ , 2963, 2869, 1628, 1506, 1480, 1459, 1394, 1367, 1260, 1202, 1148, 1105, 959, 923, 884, 819, 798, 777, 658, 604, 566, 538, 429. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 377 nm (4.028), 396 (4.034). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 422 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 445 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.333121$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 71 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.07 ppm (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 ppm (m, 6 H), 7.34 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H), 7.41 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 2 H), 7.47 ppm (m, 2 H), 7.65 (dd,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H), 7.71 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H), 8.00 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 8.05 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.7 ppm, 34.7, 121.3, 124.5, 125.5, 125.8, 126.0, 126.7, 126.9, 127.9; 128.1; 129.3; 129.4; 130.3; 133.6, 137.1, 146.9. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 542 (100)[ $\text{M}^+$ ], 527 (18)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}$  (542.8): ber. C 92.94, H 7.06 gef. C 93.27, H 6.78.

## 9. 9,10-Di(4-bromphenyl)-2,6-di-*tert*-butylanthracen (49)

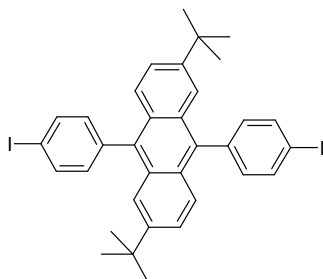


In eine 10 °C kühle Lösung von 4-Bromphenylmagnesiumbromid, hergestellt aus *p*-Dibrombenzol (18.9, 80.0 mmol) und Magnesium (2.00 g, 82.5 mmol) in 350 ml Diethylether tropfte man eine Lösung von 2,6-Di-*tert*-butylanthrachinon (**40**) (12.0 g, 37.5 mmol) in 250 ml THF. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich bei RT wieder auflöste. Man ließ die Lösung weitere 12 h bei RT rühren, anschließend hydrolysierte man mit 200 ml Essigsäure. Nach dem Entfernen der Ether am Rotationsverdampfer wurde die rot-orange farbige Lösung in weiteren 500 ml Essigsäure aufgenommen. Nach der Zugabe von 84.0 ml H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>-Lösung (50 %ige Lösung in Wasser, Merck) und 6.00 ml Iodwasserstoffsäure (57 %) wurde die Reaktionslösung 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwa die Hälfte des Lösemittels im Vakuum abdestilliert, worauf ein farbloser Niederschlag auskristallisierte, der abgetrennt (Nutsche), mit reichlich Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausb. 550 mg (92 %), farbloses Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3064 cm<sup>-1</sup>, 2963, 2904, 2868, 1908, 1773, 1628, 1488, 1459, 1412, 1383, 1362, 1291, 1258, 1202, 1183, 1145, 1096, 1068, 1011, 969, 945, 921, 884, 814, 772, 743, 718, 702, 646, 625, 599, 550, 516, 497, 441. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 397 nm (3.458), 376 (3.536), 359 (3.497). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 428 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  = 432 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.292617$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 100 %. – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 ppm (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 7.37 ppm (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.57 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, 2 H, 4-H, 8-H), 7.76 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.7 ppm (CH<sub>3</sub>), 34.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121.6, 120.8, 126.3, 124.7, 129.3,

133.0, 128.5, 135.2, 131.6, 138.2, 147.3. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 602 (52)[ $M^+$ ], 600 (100)[ $M^+$ ], 598 (48)[ $M^+$ ], 587 (17)[ $M^+-CH_3$ ], 585 (35)[ $M^+-CH_3$ ], 583 (17)[ $M^+-CH_3$ ], 522 (25)[ $M^+-Br$ ], 520 (24)[ $M^+-Br$ ]. – HRMS,  $C_{34}H_{32}Br_2$ : ber. 598.0881; gef. 598.0880.

## 10. 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-di(4-iodophenyl)anthracen (50)



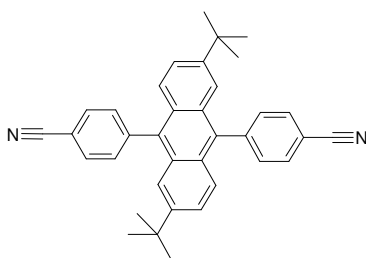
In eine 10 °C kühle Lösung von 4-Iodphenylmagnesiumiodid, hergestellt aus *p*-Diiodbenzol (7.50 g, 22.7 mmol) und Magnesium (600 mg, 24.7 mmol) in 100 ml THF tropfte man eine Lösung von 2,6-Di-*tert*-butylanthrachinon (**40**) (3.20 g, 10.0 mmol) in 100 ml THF. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Man ließ die Suspension weitere 12 h bei RT rühren, anschließend hydrolysierte man mit 50,0 ml Essigsäure. Nach dem Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde die orangefarbene Lösung in weiteren 150 ml Essigsäure aufgenommen. Nach der Zugabe von 22.4 ml  $H_3PO_2$ -Lösung (50 %ige Lösung in Wasser, Merck) und 1.60 ml Iodwasserstoffsäure (57 %) wurde die Reaktionslösung 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwa die Hälfte des Lösemittels im Vakuum abdestilliert, worauf ein farbloser Niederschlag auskristallisierte, der abgetrennt (Nutsche), mit reichlich Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert wurde. Ausb. 290 mg (41 %), hellgelbe Kristallplättchen, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436  $cm^{-1}$ , 3060, 2960, 2902, 2865, 1910, 1766, 1627, 1584, 1481, 1458, 1411, 1383, 1361, 1291, 1259, 1203, 1183, 1143, 1096, 1058, 1023, 1006, 969, 950, 920, 883, 843, 818, 809, 771, 742, 716, 693, 645, 625, 599, 549, 514, 491, 431. – UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 397 nm, 377, 360, 266. – Fluoreszenz ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 429 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{max}$  = 430 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.402131 in  $CHCl_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{excit.}$  375 nm) = 100 %. –  $^1H$  NMR (300



MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 ppm (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 7.22 ppm (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.44 (dd,  $^3J$  = 9.2 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2 H, 3-H, 7-H), 7.55 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.58 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 2 H, 4-H, 8-H), 7.93 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H). –MS (70 eV);  $m/z$  (%): 694 (100)[M<sup>+</sup>], 679 (17)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 568 (10)[M<sup>+</sup>-I +H], 567 (7)[M<sup>+</sup>-I]. – C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>I<sub>2</sub> (694.4): ber. C 58.81, H 4.64; gef. C 59.08, H 4.58.

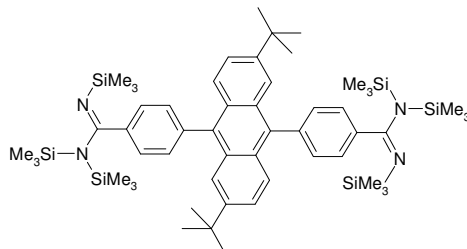
### 11. 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)dibenzonitril (51)



Eine Mischung aus 9,10-Di(4-bromphenyl)-2,6-di-*tert*-butylanthracen (**39**) (3.00 g, 5.00 mmol) und Kupfer(I)cyanid (1.35 g, 15.0 mmol) wurde in 25,0 ml entgastem DMF 24 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abgetrennt (Nutsche). Das Lösemittel wurde vom Filtrat abdestilliert und der Rückstand zwei mal aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 540 mg (22%), hellgelbe Kristallplättchen, Schmp. >300 °C.

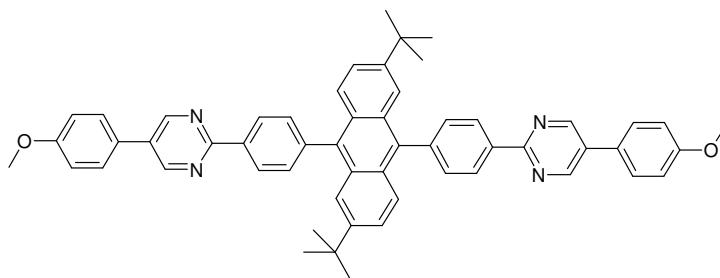
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3428 cm<sup>-1</sup>, 2963, 2870, 2230, 1628, 1606, 1506, 1480, 1459, 1384, 1363, 1258, 1202, 1145, 1107, 1021, 970, 923, 884, 852, 824, 648, 600, 561, 574. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 395 nm, 378, 363, 268. – UV (DMSO):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 367 nm (4.023), 378 (4.102), 396 (4.120). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 445 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 446 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  = 448 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.293797 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 98 %. – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 ppm (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 7.43 (m, 2 H), 7.49 (m, 4 H), 7.61 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.92 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.7 ppm (CH<sub>3</sub>), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 111.7, 119.0, 120.4, 125.3, 126.0, 128.1, 129.0, 132.2, 132.3, 135.0, 144.5, 148.0. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 492 (100) [M<sup>+</sup>], 477 (34) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]. – C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (492.7): ber. C 87.77, H 6.55, N 5.69; gef. C 87.92, H 6.47, N 5.74.

**12. 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]dicarboxamidin (**54**)**



Eine Suspension von Lithiumhexamethyldisilazan (**21**) (8.38 g, 50.0 mmol) in 50,0 ml trockenem THF wurde bei 0° C tropfenweise mit einer Lösung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)dibenzonitril (**51**) (4.93 g, 10.0 mmol) in 50,0 ml trockenem THF versetzt. Anschließend wurde 120 h bei RT gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in 50,0 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Zusatz von Chlortrimethylsilan (7.50 ml, 60.0 mmol) 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 250 ml Pyridin gelöst. Unter der Annahme, dass die Umsetzung quantitativ verlief, erhielt man eine 0.04 M Lösung.

**13. 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-di(4-methoxyphenyl)dipyrimidin (**55**)**

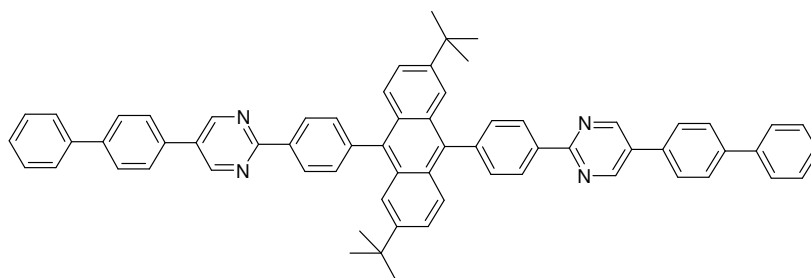


Eine Suspension von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (**54**) (25.0 ml der 0.04 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-methoxyphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (1.00 g, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580 mg, 10.0 mmol) wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene

Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 470 mg (58 %), feine hellgelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2958  $\text{cm}^{-1}$ , 1610, 1582, 1515, 1480, 1460, 1431, 1383, 1287, 1251, 1179, 1098, 1031, 1018, 969, 923, 888, 829, 796, 764, 653, 601, 575, 539. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 398 nm (3.653), 382 (3.642), 366 (3.604), 301 (4.044), 269 (4.324). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 456 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 459 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 810 (100)[ $\text{M}^+$ ], 795 (11)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 405 (10)[ $\text{M}^{2+}$ ], 390 (22)[ $\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$  (811.1): ber. C 82.93, H 6.21, N 6.91; gef. C 82.31, H 6.31, N 6.71.

**14. 5,5'-Di-(4-biphenyl)2,2'-{[(2,6-di-tert-butyl)anthracen-9,10-diyl]-di(1,4-phenylen)}dipyrimidin (56)**

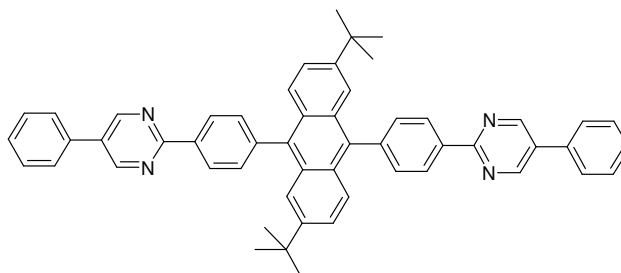


Eine Lösung von 4,4'-(2,6-Di-tert-butylanthracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (**54**) (25.0 ml der 0.04 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-biphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (1.14 g, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580mg, 10.0 mmol) wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 650 mg (69 %), beigefarbene Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3029  $\text{cm}^{-1}$ , 2961, 2868, 1627, 1608, 1582, 1524, 1479, 1431, 1382, 1328, 1258, 1202, 1175, 1096, 1077, 1018, 1007, 969, 923, 885, 836, 816, 797, 763, 729, 696, 654, 598, 577. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 398 nm, 382, 364, 306, 270. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 398 nm (3.904), 381 (3.280), 314 (4.301), 269 (4.473). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 464 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 459 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 473 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.305788 in

CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 52 %. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 903 (100)[M<sup>+</sup>], 888 (12)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 451 (10)[M<sup>2+</sup>], 436 (36)[M<sup>2+</sup>-CH<sub>3</sub>]. – HRMS, C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>: ber. 902.4342; gef. 902.4348. – C<sub>66</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>\*1/2 DMSO (942.3): ber. C 85.41, H 6.10, N 5.95; gef. C 85.33, H 5.98, N 6.02.

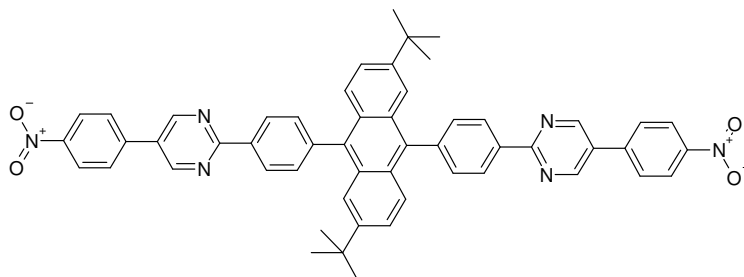
**15. 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-diphenyldipyrimidin (57)**



Eine Lösung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (**54**) (25.0 ml der 0.04 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-phenyl-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (910 mg, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580mg, 10.0 mmol) wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 540 mg (72 %), beigefarbenes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$ , 1581, 1526, 1431, 1383, 1328, 1258, 1018, 970, 816, 798, 759, 696, 653, 599. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 397 (4.282), 385 (4.264), 290 (4.883), 269 nm (5.189). – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 397 nm (4.269), 381 (4.254), 367 (4.187), 347 (4.048). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 462 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 468 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 479 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.317117$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 20 %. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 750 (100)[M<sup>+</sup>], 735 (23)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]. – HRMS, C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>: ber. 750.3721; gef. 750.3723. – C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub> (751.0): ber. C 86.37, H 6.17, N 7.46 gef. C 86.24, H 6.02, N 7.49.

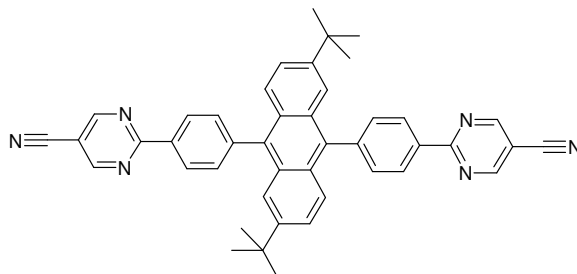
**16. 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-di(4-nitrophenyl)dipyrimidin (58)**



Eine Lösung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylantracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (**54**) (25.0 ml der 0.04 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-phenyl-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (910 mg, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580mg, 10.0 mmol) Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 530 mg (63 %), gelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

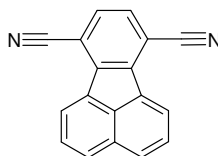
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3075 cm<sup>-1</sup>, 2962, 2903, 2867, 1932, 1627, 1600, 1581, 1519, 1479, 1458, 1431, 1382, 1342, 1298, 1257, 1203, 1178, 1147, 1109, 1076, 1017, 999, 968, 945, 923, 885, 853, 838, 817, 798, 770, 752, 735, 724, 694, 652, 600, 576, 525, 498. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 397 nm, 316, 267. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 nm (4.320), 321 (3.760), 395 (3.278). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 456 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 448 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 460 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 840 (100)[M<sup>+</sup>], 825 (20)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 810 (9)[M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>]. – C<sub>54</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (841.0): ber. C 77.12, H 5.27, N 9.99; gef. C 76.61, H 5.18, N 9.92

**17. 2,2'-{[(2,6-Di-*tert*-butyl)anthracen-9,10-diyl]di(1,4-phenylen)}-5,5'-dicyanodipyrimidin (59)**



Eine Lösung von 4,4'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)diphenyl[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (**54**) (25.0 ml der 0.04 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-cyano-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (760 mg, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580mg, 10.0 mmol) wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Das erhaltene hellbraune Pulver wurde durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Nach dem erneuten Umkristallisieren aus Xylol erhält man das Produkt in Form leuchtend gelber Nadeln. Ausb. 430 mg (66 %), gelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436 cm<sup>-1</sup>, 2963, 2232, 1735, 1605, 1579, 1520, 1480, 1430, 1383, 1328, 1256, 1220, 1177, 1104, 1017, 969, 923, 860, 817, 797, 654, 599, 546. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 400 nm (3.294). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 496 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 495 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.194426 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  390 nm) = 33 %. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 648 (100)[M<sup>+</sup>], 633 (20)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 818 (9)[M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>]. — C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub> (648.8): ber. C 81.45, H 5.59, N 12.95; gef. C 81.60, H 5.42, N 12.42

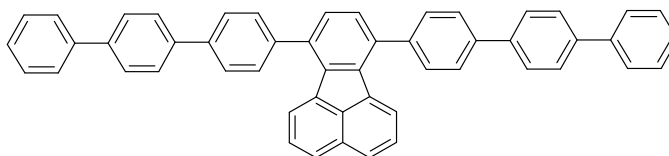
**18. Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (69)**

Fluoranthen-7,10-dicarbonsäurediethylester (25,0 g, 72.2 mmol) wurde in einer Mischung aus 75,0 ml DME und 75,0 ml Wasser suspendiert und nach der Zugabe von KOH (15,0 g, 270 mmol) 3 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen goss man die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf eine Mischung aus 100 g Eis und 100 ml 3 N HCl. Der dabei entstandene schmutzig weiße, käsige Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche) und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die erhaltenen 18.7 g der ungereinigten Substanz in 150 ml Toluol aufgenommen, mit Thionylchlorid (29.5 g, 250 mmol) versetzt und am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Sobald die schwach gelbe Lösung siedete, gab man vorsichtig 2,00 ml DMF zu, worauf sich die Reaktionsmischung sofort tiefgelb verfärbte. Nach weiteren 30 min am Siedepunkt ließ man die Lösung abkühlen, wobei ein gelber, feinfasriger Niederschlag ausfiel, der abgetrennt wurde (Nutsche) und nach kurzem Trocknen an der Luft unter Rühren in kleinen Portionen zu 250 ml konz. Ammoniaklösung gegeben wurde. Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der nach 2 h Rühren abgetrennt (Nutsche) und an der Luft getrocknet wurde. Man erhielt 13.8 g eines farblosen Pulvers die in einer Mischung aus 150 ml Toluol und 50.0 ml Phosphorylchlorid suspendiert und 3 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt wurden. Von der erhaltenen gelben Reaktionslösung wurde das Lösemittel und das überschüssige Phosphorylchlorid im Vakuum abdestilliert, der braune Rückstand wurde in 200 ml Wasser suspendiert und nach 1h Rühren abgetrennt (Nutsche) und an der Luft getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man Fluoranthen-7,10-dicarbonitril in Form feiner goldfarbener Kristallnadeln. Ausb. 6.85 g (38 %), Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2228  $\text{cm}^{-1}$ , 1963, 1913, 1834, 1740, 1610, 1491, 1479, 1451, 1431, 1424, 1379, 1359, 1311, 1259, 1224, 1188, 1180, 1142, 1048, 1038, 1020, 958, 920, 892, 827, 779, 750, 644, 584, 548, 521, 473. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 318 nm (3.853). - Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 424 nm, 443. - Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 439 nm,

451. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.336314$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 380\text{ nm}$ ) = 13 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.70\text{ ppm}$  (s, 2 H, 8-H, 9-H), 7.82 (dd,  $^3J = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^3J = 8.1\text{ Hz}$ , 2 H, 2-H, 5-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.1\text{ Hz}$ , 2 H, 3-H, 4-H), 8.62 (d,  $^3J = 7.2\text{ Hz}$ , 2 H, 1-H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 109.2, 116.8, 124.7, 128.7, 129.8, 130.0, 130.3, 131.5, 123.4, 141.6$ . – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 252 (100)[ $\text{M}^+$ ], 225 (7)[ $\text{M}^+ - \text{CN} + \text{H}$ ]. –  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2$  (252.3): ber. C 85.70, H 3.20, N 11.10; gef. C 85.95, H 3.45, N 11.13.

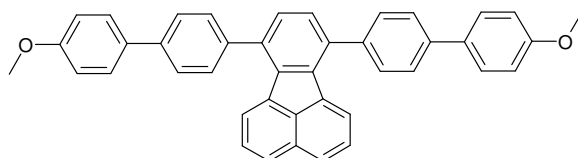
### 19. 7,10-Bis(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)fluoranthen (70)



Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthen (510 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (240 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 10 ml Xylol, 20.0 ml DME und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Wasser suspendiert, abgetrennt (Nutsche) und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt durch Umkristallisieren aus DMSO gereinigt. Ausb. 230 mg (35%), hellgelbe feine Nadeln, Schmp.  $>300\text{ }^\circ\text{C}$ .

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}, 3029, 1917, 1812, 1654, 1598, 1477, 1448, 1426, 1395, 1366, 1337, 1238, 1186, 1158, 1140, 1112, 1076, 1043, 1004, 976, 910, 859, 818, 774, 764, 739, 724, 695, 632, 620, 594, 572, 545, 507, 485$ . – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 376 nm (4.562), 325 (4.562), 298 (4.842). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 443\text{ nm}$ . – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 445\text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.224348$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 380\text{ nm}$ ) = 39 %. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 658 (100)[ $\text{M}^+$ ], 329 (18)[ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{52}\text{H}_{34}$  (658.9): ber. C 94.80, H 5.20; gef. C 94.60, H 5.00.

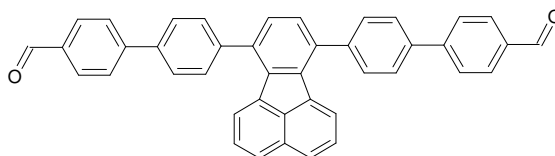


**20. 7,10-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)fluoranthren (71)**

Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren (510 mg, 1.00 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (330 mg, 2.20 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 15 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 8 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol gereinigt. Ausb. 140 mg (25%), blassgelbe Kristallnadeln, Schmp. 288 - 291 °C (Zers.).

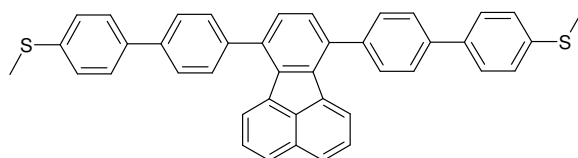
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$ , 3030, 3001, 2957, 2834, 1607, 1579, 1530, 1506, 1488, 1477, 1465, 1449, 1439, 1429, 1398, 1336, 1310, 1288, 1247, 1178, 1139, 1110, 1076, 1038, 1014, 1000, 976, 850, 815, 776, 740, 718, 700, 662, 640, 630, 619, 591, 557, 530. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 373 nm (3.868), 327 (4.278), 291 (4.686), 257 (4.726). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ . – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.286693$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100 \%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 370 \text{ nm}$ ) = 39 %. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 6.04 \text{ ppm}$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.09 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.34 (m, 4 H, Fluoranthren-H), 7.46 (t,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, Fluoranthren-H), 7.70 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.76 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.85 (m, 6 H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 566 (100) $[\text{M}^+]$ . –  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (566.7): ber. C 89.02, H 5.34; gef. C 88.82, H 5.25.

**21. 4',4''-(Fluoranthren-7,10-diyl)-di(biphenyl)-4,4''-dicarbaldehyd (72)**



Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren (510 mg, 1.00 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (330 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 15 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 8 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Ausb 190 mg (34%), blassgelbe Kristallnadeln, Schmp. 295 °C (Zers.).

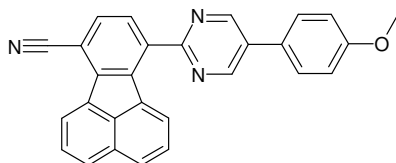
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$ , 3028, 1699, 1602, 1574, 1476, 1448, 1427, 1387, 1336, 1307, 1285, 1214, 1188, 1168, 1110, 1076, 1044, 1004, 976, 840, 814, 776, 750, 684, 594, 559, 519. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 373 nm (3.869), 327 (4.278), 291 (4.686). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 447 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 463 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.21563$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  370 nm) = 36 %. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.34 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.39 (s, 2 H, Fluoranthren-H), 7.48 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.79 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Biphenyl-H), 7.88 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 8.01 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Biphenyl-H), 8.07 (s, 8 H, Biphenyl-H), 10.12 ppm (s, 2 H, CHO). –  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 129.5 ppm, 128.9, 128.6, 127.2, 126.9, 126.8, 126.5, 138.0, 134.9, 134.8, 136.6, 139.9, 144.8, 191.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 562 (100) $[\text{M}^+]$ , 281 (7) $[\text{M}^{2+}]$ . – HRMS,  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_2$ : ber. 562.1931; gef. 562.1933.

**22. 7,10-Bis(4'-methylthiobiphenyl-4-yl)fluoranthren (73)**

Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren (510 mg, 1.00 mmol), 4-(Methylthio)phenylboronsäure (400 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 15 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 8 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Ausb 168 mg (28 %), blassgelbe Kristallnadeln, Schmp.  $>300^\circ\text{C}$ .

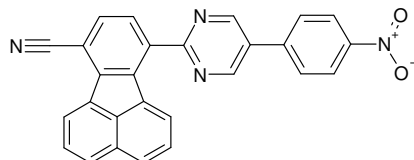
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3026\text{ cm}^{-1}$ , 2918, 1595, 1486, 1477, 1448, 1428, 1391, 1321, 1224, 1186, 1151, 1098, 1044, 1014, 1002, 966, 826, 810, 779, 594, 559, 519. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 371\text{ nm} (3.995)$ , 327 (4.535), 300 (4.758). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 448\text{ nm}$ . – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 461\text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.30647$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 370\text{ nm}$ ) = 34 %. –  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{D}[6]\text{MSO}$ ):  $\delta = 2.52\text{ ppm}$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.32 (d,  $^3J = 7.2\text{ Hz}$ , 2 H, Fluoranthren-H), 7.33 (s, 2 H, 8-H, 9-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.4\text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.46 (m, 4 H, Fluoranthren-H), 7.70 (d,  $^3J = 8.4\text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.77 (d, 4 H, Biphenyl-H), 7.88 (d,  $^3J = 8.4\text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 598 (100)[ $\text{M}^+$ ], 583 (10)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 568 (6)[ $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ ]. –  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{S}_2$  (599.0): ber. C 84.24, H 5.05, S 10.71; gef. C 83.86, H 4.92, S 10.22.

### 23. 10-[5-(4-Methoxyphenyl)pyrimidin-2-yl]fluoranthren-7-carbonitril (74)



Eine Lösung von Fluoranthren-7-cyano-10-[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-methoxyphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (500 mg, 1.50 mmol) und Kaliumfluorid (170 mg, 3.00 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 220 mg (53 %), gelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

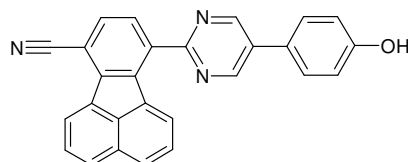
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2226  $\text{cm}^{-1}$ , 1608, 1578, 1535, 1518, 1456, 1429, 1378, 1293, 1252, 1184, 1033, 998, 827, 770, 753, 585, 554, 528. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 314 nm (4.572). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 439 nm, 450. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 473 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.207172$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 19 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFAH}$ ):  $\delta$  = 4.00 ppm (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.27 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.51 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.62 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.67 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.81 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.85 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.97 (m, 2 H, Fluoranthren-H), 8.44 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 9.74 (s, 2 H, 4'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.4 ppm, 107.7, 116.0, 122.2, 124.6, 124.8, 127.9, 128.5, 128.6, 129.0, 129.2, 130.6, 130.6, 131.0, 131.3, 132.7, 137.0, 139.2, 143.5, 154.9, 157.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 411 (100)[ $\text{M}^+$ ], 206 (11)[ $\text{M}^{2+}$ ]. – HRMS,  $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ : ber. 411.1357; gef. 411.1372. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (417.5): ber. C 80.56, H 4.27, N 10.07; gef. C 80.58, H 4.33, N 9.90.

**24. 10-[5-(4-Nitrophenyl)pyrimidin-2-yl]fluoranthren-7-carbonitril (75)**

Eine Lösung von Fluoranthren-7-cyano-10-[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (520 mg, 1.50 mmol) und Kaliumfluorid (170 mg, 3.00 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 280 mg (65 %), hellgelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

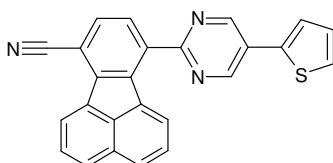
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2226  $\text{cm}^{-1}$ , 1601, 1519, 1430, 1348, 856, 775, 752. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 315 nm (4.469). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 432 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 472 nm. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFAH}$ ):  $\delta$  = 7.65 ppm (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.78 ppm (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.83 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.89 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.98 (d,  $^3J$  = 7.9, 1 H, Fluoranthren-H), 8.12 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 8.24 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 8.61 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 8.67 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 9.99 (s, 2 H, 4'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 107.9 ppm, 124.7, 124.9, 125.4, 127.9, 128.7, 128.8, 128.9, 129.8, 130.7, 131.1, 131.2, 131.3, 132.8, 134.9, 136.6, 139.4, 143.6, 149.6, 156.6. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 426 (100)[ $\text{M}^+$ ]. – HRMS,  $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ : ber. 426.1103; gef. 426.1117. –  $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (432.4): ber. C 74.99, H 3.42, N 12.96; gef. C 75.25, H 3.48, N 12.85.

## 25. 10-[5-(4-Hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]fluoranthren-7-carbonitril (76)



Eine Lösung von Fluoranthren-7-cyano-10-[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-hydroxyphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (480 mg, 1.50 mmol) und Kaliumfluorid (170 mg, 3.00 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 180 mg (44 %), beigefarbenes Pulver, Schmp. 292 °C (Zers.).

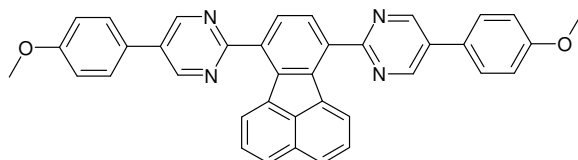
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3392 \text{ cm}^{-1}$ , 3049, 2227, 1610, 1589, 1535, 1519, 1495, 1428, 1376, 1277, 1223, 1177, 1138, 1100, 1049, 1001, 990, 978, 828, 804, 788, 773, 757, 691, 659, 632, 584, 553, 530. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$ . – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 314 \text{ nm} (4.534)$ . – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ . – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ . – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.308677$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100 \%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 365 \text{ nm}$ ) = 20 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 6.96 \text{ ppm}$  (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.67 (t,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 7.83 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.89 (t,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 7.99 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 8.18 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 8.21 (d,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 8.55 (d,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 1 H, Fluoranthren-H), 9.38 (s, 2 H, 4'-H, 6'-H), 9.92 (s, 1 H, -OH). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.5 \text{ ppm}$ , 116.6, 118.3, 124.2, 127.3, 128.7, 128.9, 129.0, 129.8, 130.6, 131.4, 132.0, 132.6, 133.4, 137.3, 139.8, 141.1, 154.8, 159.0, 162.3. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 397 (100)[ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot 1/3 \text{ H}_2\text{O}$  (403.4): ber. C 80.38, H 3.91, N 10.42; gef. C 80.12, H 3.88, N 10.26.

**26. 10-[5-(2-Thienyl)pyrimidin-2-yl]fluoranthren-7-carbonitril (77)**

Eine Lösung von Fluoranthren-7-cyano-10-[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(2-thienyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (460 mg, 1.50 mmol) und Kaliumfluorid (170 mg, 3.00 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 140 mg (37 %), feine hellgelbe Kristallnadeln, Schmp. 267 - 269 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435  $\text{cm}^{-1}$ , 3069, 2924, 2224, 1636, 1533, 1494, 1455, 1442, 1412, 1390, 1348, 1293, 1270, 1214, 1184, 1138, 1098, 1050, 993, 978, 956, 934, 852, 826, 803, 771, 750, 690, 657, 636, 584, 510, 488. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 316 nm. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 315 nm (4.553). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 434 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 437 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 465 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.287839$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 15 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.09 ppm (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^3J = 4.9$  Hz, 1 H, 4''-H), 7.47 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.61 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.66 (m, 2 H, Fluoranthren-H, 5''-H), 7.79 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.90 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.97 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 8.03 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 8.34 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 9.21 (s, 2 H, 4'-H, 6'-H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 387 (100)[ $\text{M}^+$ ]. – HRMS,  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ : ber. 387.0819; gef. 387.0830. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (393.5): ber. C 76.32, H 3.50, N 10.68, S 8.15; gef. C 76.75, H 3.57, N 10.44, S 8.36.

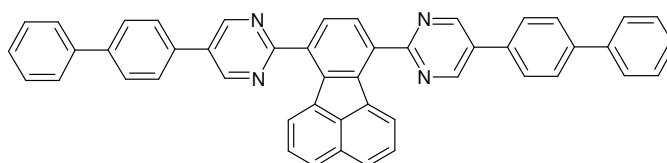
**27. 2,2'-(Fluoranthren-7,10-diyl)-5,5'-di(4-methoxyphenyl)-dipyrimidin (78)**



Eine Lösung von Fluoranthren-7,10-di[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-methoxyphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (1.00 g, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580 mg, 10.0 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 150 mg (27 %), hellgelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3033  $\text{cm}^{-1}$ , 2957, 2834, 1607, 1578, 1534, 1515, 1456, 1424, 1376, 1345, 1290, 1249, 1183, 1112, 1034, 996, 945, 828, 808, 772, 757, 730, 676, 660, 643, 632, 620, 594, 553, 527. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 315 nm. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 315 nm (3.677). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 444 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 440 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 454 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.21848 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 20 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, [D]TFA):  $\delta$  = 4.11 ppm (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.38 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4 H, 3''-H, 5''-H), 7.72 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.70 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.97 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4 H, 2''-H, 6''-H), 8.02 (s, 2 H, 8-H, 9-H), 8.15 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 9.84 (s, 4 H, 4'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, [D]TFA):  $\delta$  = 54.1 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 115.1, 130.2, 129.6, 128.0, 127.7, 127.5, 126.7, 123.3, 120.8, 139.1, 135.9, 131.7, 156.2, 153.6. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 570 (100)[ $\text{M}^+$ ], 285 (16)[ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$  (570.7): ber. C 79.98, H 4.59, N 9.77; gef. C 79.56, H 4.72, N 9.77.

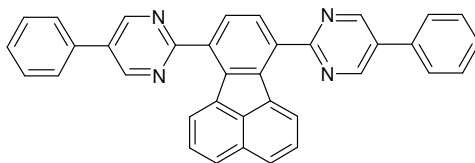


**28. 5,5'-Di-(4-biphenyl)2,2'-(fluoranthren-7,10-diyl)dipyrimidin (79)**

Eine Lösung von Fluoranthren-7,10-di[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-biphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (1.14 g, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580 mg, 10.0 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 290 mg (44 %), orangefarbene Kristallnadeln, Schmp. 270 - 272 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3036  $\text{cm}^{-1}$ , 2930, 2866, 2224, 1607, 1578, 1534, 1516, 1455, 1425, 1394, 1376, 1346, 1288, 1250, 1182, 1141, 1112, 1050, 1027, 994, 935, 828, 793, 772, 725, 677, 636, 594, 553, 530. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 313 nm. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 314 nm (4.724). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 437 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 439 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 474 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.196513$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 16 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.11 ppm (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 4 H, Biphenyl-H), 7.39 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.43 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.69 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 4 H, Biphenyl-H), 7.70 (m, 10 H, Biphenyl-H), 7.75 (s, 2 H, 8-H, 9-H), 7.88 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 9.57 (s, 4 H, 4'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, TFA):  $\delta$  = 117.5 ppm, 122.0, 124.7, 128.1, 128.8, 129.0, 129.4, 131.0, 131.1, 131.6, 133.0, 137.3, 140.4, 154.9, 157.4. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 663 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_4 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (668.8): ber. C 86.20, H 4.62, N 8.38; gef. C 85.91, H 4.35, N 8.76.

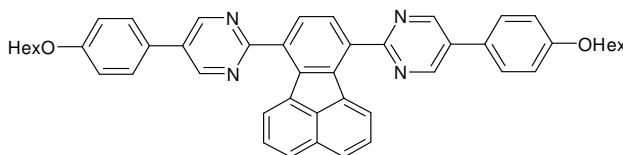
## 29. 2,2'-(Fluoranthren-7,10-diyl)-5,5'-diphenyldipyrimidin (80)



Eine Lösung von Fluoranthren-7,10-di[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-phenyl-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (910 mg, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580 mg, 10.0 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 200 mg (39 %), goldgelbe Kristallplättchen, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3034  $\text{cm}^{-1}$ , 1636, 1579, 1535, 1504, 1456, 1424, 1375, 1346, 1265, 1230, 1183, 1112, 1051, 1004, 994, 944, 910, 847, 825, 797, 758, 692, 667, 641, 596, 554, 519. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 316 nm, 273. – UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 305 nm (3.972), 273 (4.013). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 446 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 439 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 453 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.236698$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 16 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.41 ppm (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.45 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.53 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.70 (m, 4 H, Phenyl-H), 7.79 (s, 2 H, 8-H, 9-H), 7.90 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 9.62 (s, 4 H, 4'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, TFA):  $\delta$  = 124.5 ppm, 127.0, 127.9, 128.8, 128.8, 129.3, 130.3, 130.8, 130.9, 131.4, 132.2, 132.9, 137.7, 140.3, 155.6, 158.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 510 (100)[ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (510.6): ber. C 84.68, H 4.34, N 10.97; gef. C 84.25, H 4.28, N 10.90.

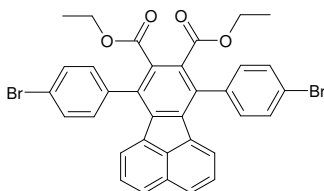
### 30. 2,2'-(Fluoranthren-7,10-diyl)-5,5'-di(4-hexoxyphenyl)dipyrimidin (81)



Eine Lösung von Fluoranthren-7,10-di[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (5.00 ml der 0.2 M Lösung, 1.00 mmol), 1-Dimethylamino-N,N-dimethyl-2-(4-hexoxyphenyl)-prop-1-en-3-iminiumperchlorat (1.21 g, 3.00 mmol) und Kaliumfluorid (580 mg, 10.0 mmol) in 20.0 ml Pyridin wurde 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit Wasser und Methanol gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 480 mg (69 %), gelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

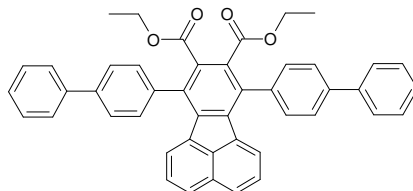
UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 317 nm. – UV (DMSO):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 314 nm (3.992). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 445 nm. – Fluoreszenz (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 442 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  = 446 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.316067 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 19 %. – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.99 ppm (t, <sup>3</sup> $J$  = 7.4 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.53 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.57 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.73 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–), 4.13 (t, 4 H, CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>–CH<sub>2</sub>–), 7.12 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.8 Hz, 4 H, 3''-H, 5''-H), 7.39 (t, <sup>3</sup> $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.44 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.4 Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 7.71 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.8 Hz, 4 H, 2''-H, 6''-H), 7.79 (s, 2 H, 8-H, 9-H), 7.91 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.9 Hz, 2 H, Fluoranthren-H), 9.58 (s, 4 H, 4'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, [D]TFA):  $\delta$  = 13.9 ppm (CH<sub>3</sub>), 19.3 (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–), 26.4 (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 30.9 (CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 33.6 (CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–), 64.1 (CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>–CH<sub>2</sub>–), 115.1, 130.2, 129.6, 128.0, 127.7, 127.5, 126.7, 123.3, 120.8, 139.1, 135.9, 131.7, 156.2, 153.6. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 710 (100)[M<sup>+</sup>], 355 (19)[M<sup>2+</sup>]. – C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (711.0): ber. C 81.10, H 6.52, N 7.88; gef. C 80.79, H 6.30, N 7.94.

### 31. 7,10-Bis-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäure-diethylester (83)



Eine Mischung aus 8-Oxo-8H-cyclopent[a]acenaphthylen-7,9-dicarbonsäurediethylester (2.14 g, 5.00 mmol) und Ethindicarbonsäurediethylester (1.70 g, 10.0 mmol) in 20 ml DMF wurde 10 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die anfangs violette Lösung verfärbte sich dabei gelb. Der nach dem Abkühlen entstandene orangefarbene Feststoff wurde abgetrennt (Nutsche), mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren aus 1-Butanol. Ausb. 2.73 g (47%), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 240 °C.

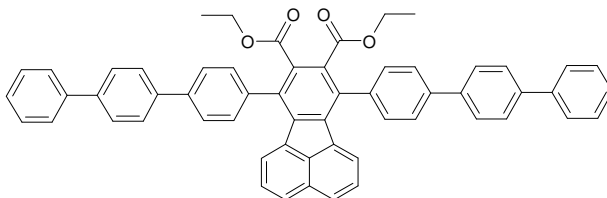
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2919  $\text{cm}^{-1}$ , 2850, 1733, 1712, 1638, 1589, 1493, 1463, 1423, 1390, 1376, 1348, 1323, 1310, 1245, 1213, 1180, 1109, 1068, 1048, 1011, 867, 821, 775, 745, 719, 655, 620, 555, 498. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 378 nm (4.017), 363 (4.107), 327 (3.952), 297 (4.337). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 438 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 442 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.214672$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 29 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.02 ppm (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.05 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.75 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H, 3-H, 4-H), 7.39 (m, 6 H, 2-H, 5-H, 2'-H, 6'-H), 7.69 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H), 7.85 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 2 H, 1-H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.7 ppm, 61.6, 122.5, 124.5, 128.0, 128.0, 129.7, 131.0, 131.9, 133.3, 134.6, 134.9, 136.9, 139.0, 167.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 656 (100) [ $\text{M}^+$ ], 611 (6) [ $\text{M}^+ - \text{OEt}$ ]. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_4$  (656.4): ber. C 62.22, H 3.69, Br 24.35; gef. C 62.62, H 3.72, Br 23.43.

**32. 7,10-Bis-(4-biphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäurediethylester (84)**

Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäurediethylester (**83**) (660 mg, 1.00 mmol), Phenylboronsäure (300 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20 ml Xylol, 10 ml 1-Butanol und 10.0 ml Wasser 16 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol gereinigt. Ausb. 200 mg (31%), hellgelbes Pulver, Schmp. 291 °C.

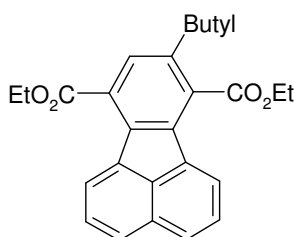
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$ , 3027, 2980, 2935, 2901, 1931, 1734, 1599, 1569, 1523, 1491, 1463, 1445, 1426, 1395, 1373, 1349, 1325, 1311, 1248, 1214, 1179, 1109, 1077, 1051, 1018, 1008, 913, 869, 854, 839, 827, 776, 766, 732, 697, 656, 628, 607, 563, 500, 465. –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 378 \text{ nm} (3.989)$ , 365 (3.979), 327 (4.015). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ . – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.301018$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100 \%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 385 \text{ nm}$ ) = 30 %. –  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99 \text{ ppm}$  (t,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.07 (q,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.88 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 3-H, 4-H), 7.37 (t,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 2-H, 5-H), 7.43 (t,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H, Biphenyl-H), 7.54 (t,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.62 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, Biphenyl-H), 7.79 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H), 7.81 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 1-H, 6-H), 7.83 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Biphenyl-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6 \text{ ppm}$ , 61.4, 124.5, 127.1, 127.6, 127.7, 127.9, 128.2, 129.0, 129.0, 129.1, 129.6, 129.8, 132.0, 135.7, 137.1, 139.1, 140.6, 140.9, 168.0. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 650 (100)[ $\text{M}^+$ ], 577 (21)[ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Et}$ ] -  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (650.8): ber. C 84.90, H 5.27; gef. C 84.98, H 5.27.

### 33. 7,10-Bis-(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)fluoranthren-8,9-dicarbon-säurediethylester (85)



Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbon-säurediethylester (**83**) (660 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (480 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 20 ml Xylol, 10 ml 1-Butanol und 10.0 ml Wasser 20 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Wasser suspendiert, abgetrennt (Nutsche) und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt durch zweimaliges Umkristallisieren aus 1-Chlornaphthalin gereinigt. Ausb. 220 mg (28%), hellgelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

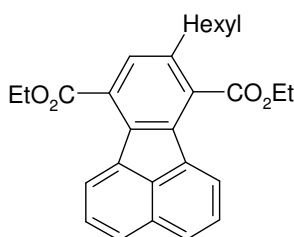
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3028  $\text{cm}^{-1}$ , 2979, 2900, 1913, 1732, 1598, 1569, 1507, 1485, 1447, 1425, 1394, 1372, 1349, 1323, 1310, 1247, 1213, 1178, 1108, 1075, 1051, 1017, 1005, 912, 857, 825, 766, 741, 697, 654, 624, 607, 555, 494. –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 378 nm (4.052), 365 (4.043). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 438 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.241736$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 29 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.00 ppm (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.07 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.90 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3-H, 4-H), 7.37 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.40 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Terphenyl-H), 7.51 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H, Terphenyl-H), 7.64 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, Terphenyl-H), 7.70 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Terphenyl-H), 7.77 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Terphenyl-H), 7.83 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 1-H, 6-H), 7.87 (m, 8 H, Terphenyl-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.0 ppm, 60.8, 123.9, 126.4, 126.4, 126.8, 127.0, 127.1, 127.3, 128.2, 129.0, 129.2, 131.4, 132.7, 134.4, 135.1, 136.5, 138.4, 138.8, 139.7, 139.9, 140.0, 167.3. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 802 (100) [ $\text{M}^+$ ], 401 (18) [ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (803.0): ber. C 86.76, H 5.27; gef. C 85.12, H 5.18.

**34. 8-Butylfluoranthren-7,10-dicarbonsäurediethylester (87)**

Eine Lösung aus 3-Brom-8-oxo-8H-cyclopent[a]acenaphthylen-7,9-dicarbonsäurediethylester (4.30 g, 10.00 mmol) und 1-Hexin (3.29 g, 40.0 mmol) in 10 ml DMF wurde 20 h unter Stickstoff und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die anfangs violette Lösung verfärbte sich dabei orangefarben. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Der erhaltene wachsartige beigefarbene Feststoff konnte durch zweimaliges umkristallisieren aus Heptan analysenrein erhalten werden. Ausb. 0.48 g (12%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 79 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3066  $\text{cm}^{-1}$ , 2989, 2956, 2929, 2871, 1718, 1637, 1597, 1565, 1491, 1475, 1466, 1444, 1430, 1367, 1335, 1318, 1269, 1241, 1798, 1152, 1137, 1126, 1109, 1040, 1021, 854, 832, 808, 796, 753, 628, 567, 516. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 366 nm (3.787), 349 (3.819), 309 (4.439). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 453 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 456 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.241736$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  385 nm) = 13 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 ppm (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H, Butyl- $\text{CH}_3$ ), 1.48 (m, 10 H), 2.76 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Butyl-H), 4.55 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 4.62 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 7.61 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.67 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.78 (s, 1 H, 9-H), 7.83 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.90 (m, 2 H, Fluoranthren-H), 8.74 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, Fluoranthren-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 ppm, 14.6, 14.8, 23.1, 33.5, 33.9, 61.8, 62.1, 122.4, 127.2, 127.8, 128.2, 128.6, 130.2, 130.4, 132.1, 133.4, 134.1, 134.7, 137.3, 137.5, 138.7, 167.8, 169.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 402 (100) [ $\text{M}^+$ ], 357 (14) [ $\text{M}^+ - \text{OEt}$ ]. –  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (402.5): ber. C 77.59 H 6.51; gef. C 77.83 H 6.52.

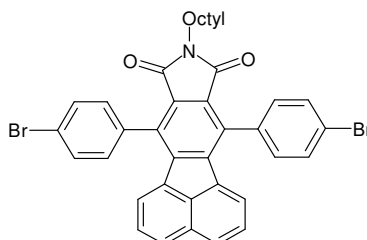
### 35. 8-Hexylfluoranthren-7,10-dicarbonsäurediethylester (88)



Eine Lösung aus 8-Oxo-8H-cyclopent[*a*]acenaphthylen-7,9-dicarbonsäurediethylester (2.15 g, 5.00 mmol) und 1-Octin (2.76 g, 25.0 mmol) in 10 ml DMF wurde 20 h unter Stickstoff und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die anfangs violette Lösung verfärbte sich dabei orangefarben. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Der erhaltene wachsartige orangefarbene Feststoff konnte durch viermaliges umkristallisieren aus Heptan analysenrein erhalten werden. Ausb. 310 mg (7%), rosafarbenes Pulver, Schmp. 83 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3066  $\text{cm}^{-1}$ , 2989, 2950, 2926, 2854, 1726, 1716, 1637, 1594, 1567, 1491, 1475, 1464, 1432, 1376, 1363, 1321, 1290, 1279, 1270, 1260, 1240, 1202, 1187, 1147, 1139, 1124, 1112, 1040, 1020, 907, 887, 853, 829, 805, 780, 727, 714, 586, 522. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 310 nm (4.437), 349 (3.794), 366 (3.761). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 448 nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 440 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.23629 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{angew.}}$  365 nm) = 11 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 ppm (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3 H, Heptyl- $\text{CH}_3$ ), 1.34 (m, 4 H, Octyl-H), 1.42 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2 H, Octyl-H), 1.48 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 3 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.51 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 3 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.72 (m, 2 H, Octyl-H), 2.75 (t,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, Octyl-H), 4.55 (q,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 4.62 (q,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, CO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 7.62 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.68 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.78 (s, 1 H, 9-H), 7.83 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.90 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 7.91 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, Fluoranthren-H), 8.74 (d,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1 H, Fluoranthren-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.2 ppm, 22.6, 28.4, 29.0, 29.3, 31.4, 31.7, 33.4, 61.4, 61.8, 122.0, 126.8, 127.4, 127.8, 128.3, 129.8, 131.1, 131.7, 133.0, 133.7, 134.3, 136.9, 137.1, 138.4, 167.4, 169.3. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 430 (100)[ $\text{M}^+$ ], 385 (12) [ $\text{M}^+$ -OEt]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (430.6): ber. C 78.11, H 7.02; gef. C 78.10, H 6.95.

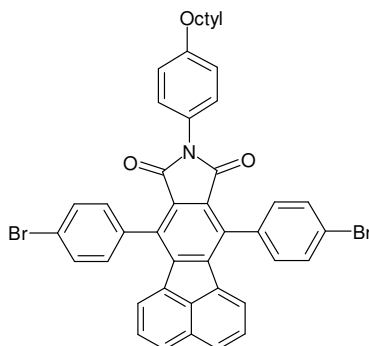


**36. 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-octylacenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (90)**

Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäureanhydrid (3.50 g, 6.01 mmol), Octylamin (1.50 g, 12.0 mmol), Imidazol (15.0 g, 220 mmol) und Zinkacetat-Dihydrat (1.00 g, 4.96 mmol) wurde 12h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Schmelze auf etwa 80 °C wurde sie unter Rühren auf 500 ml Wasser gegossen. Die erhaltene Suspension wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert, der Rückstand wurde an der Luft getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.85 g (68%), gelb-orangefarbenes Pulver, Schmp. 220 - 221 °C.

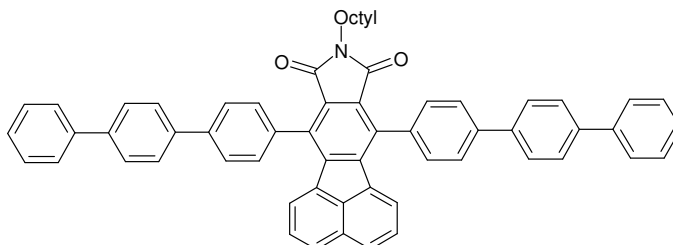
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3437 \text{ cm}^{-1}$ , 2927, 2855, 1762, 1705, 1591, 1477, 1426, 1398, 1367, 1287, 1227, 1194, 1137, 1100, 1065, 1044, 1011, 913, 828, 818, 774, 717, 602, 513. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 401 \text{ nm} (4.196)$ , 387 (4.130), 339 (3.978), 305 (4.410). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ , 460. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.253261$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100 \%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 375 \text{ nm}$ ) = 21 %. –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86 \text{ ppm}$  (t,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 10 H, Octyl-H), 1.60 (m, 2 H, Octyl-H), 3.53 (t,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-R}$ ), 7.01 (d,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2 H, 3-H, 4-H), 7.46 (t,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2 H, 2-H, 5-H), 7.46 (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 4 H, 3'-H, 5'-H), 7.77 (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 4 H, 2'-H, 6'-H), 7.90 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 1-H, 6-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0 \text{ ppm}$ , 22.5, 26.9, 29.0, 29.0, 31.7, 38.1, 57.6, 123.0, 125.4, 128.0, 128.1, 128.7, 129.6, 130.4, 132.0, 133.1, 134.0, 134.2, 134.3, 142.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 693 (100)[ $\text{M}^+$ ], 595 (25)[ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]. –  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{NO}_2$  (693.5): ber. C 65.82, H 4.51, N 2.02, Br 23.04; gef. C 65.82, H 4.47, N 1.97, Br 23.06.

**37. 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-(4-octylphenyl)acenaphth[1,2-f]-isoindol-8,10-dion (91)**



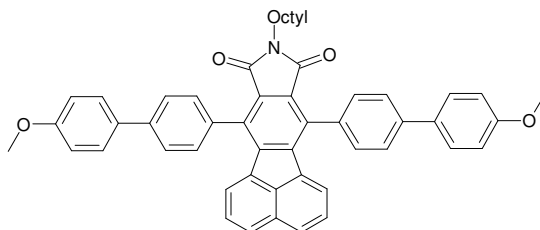
Eine Mischung aus 7,10-Di-(4-bromphenyl)fluoranthren-8,9-dicarbonsäureanhydrid (3.50 g, 6.01 mmol), 4-Octylanilin (2.50 g, 12.2 mmol), Imidazol (15.0 g, 220 mmol) und Zinkacetat-Dihydrat (1.00 g, 4.96 mmol) wurde 12h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Schmelze auf etwa 80 °C wurde sie unter Rühren auf 500 ml Wasser gegossen. Die erhaltene Suspension wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert, der Rückstand wurde an der Luft getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.48 g (54 %), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 284 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3437  $\text{cm}^{-1}$ , 2926, 2853, 1767, 1717, 1629, 1591, 1514, 1476, 1441, 1426, 1381, 1288, 1227, 1202, 1164, 1126, 1066, 1044, 1010, 918, 827, 775, 737, 715, 643, 602, 520. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 403 nm (4.222), 309 (4.553). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 444 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 474 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.284337$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  395 nm) = 2 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 ppm (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 10 H, Octyl-H), 1.55 (m, 2 H, Octyl-H), 2.59 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-R}$ ), 7.05 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.19 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.26 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.48 (m, 6 H), 7.75 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H), 7.92 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.5 ppm, 23.0, 29.5, 29.6, 31.7, 32.3, 36.0, 123.5, 126.0, 126.6, 128.1, 128.6, 129.1, 129.3, 130.1, 131.0, 132.5, 133.6, 134.4, 134.6, 135.1, 143.1, 143.5, 166.9. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 769 (100)[ $\text{M}^+$ ], 670 (25)[ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]. –  $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{NO}_2$  (769.6): ber. C 68.67, H 4.58, N 1.82, Br 20.77; gef. C 68.65, H 4.58, N 1.80, Br 20.77.

**38. 7,11-Di-(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)-9-octylacenaphth[1,2-f]-isoindol-8,10-dion (92)**

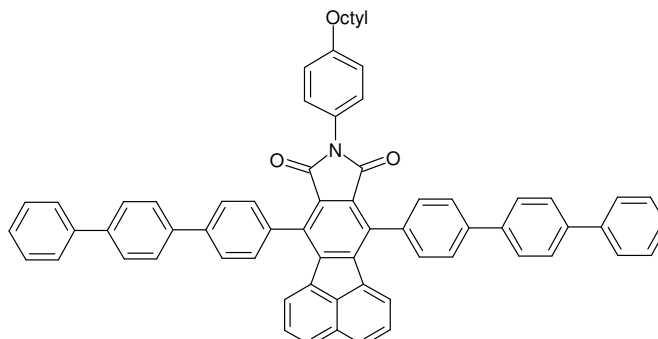
Eine Mischung aus 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-octylacenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (690 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (480 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 15 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 170 mg (21%), gelb-orange farbenes Pulver, Schmp. >300 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3437  $\text{cm}^{-1}$ , 3030, 2927, 2854, 1761, 1708, 1618, 1480, 1442, 1427, 1398, 1369, 1288, 1226, 1194, 1137, 1101, 1045, 1004, 912, 826, 764, 740, 697, 603, 582, 541, 512. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 404 nm (4.066), 339 (4.244), 295 (4.929), 279 (4.905). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 453 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 469 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.306145$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  395 nm) = 15 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 ppm (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 10 H, Octyl-H), 1.64 (m, 2 H, Octyl-H), 3.57 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-R}$ ), 7.07 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3-H, 4-H), 7.66 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.71 (m, 14 H), 7.77 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H), 7.87 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.90 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H), 7.95 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.1 ppm, 22.6, 27.1, 28.6, 29.2, 29.7, 31.8, 38.2, 125.6, 127.1, 127.1, 127.3, 127.4, 127.4, 127.6, 127.6, 128.1, 128.2, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 134.6, 134.7, 140.4, 140.7, 140.8, 143.0, 167.8. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 840 (100) [ $\text{M}^+$ ], 741 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]. –  $\text{C}_{62}\text{H}_{49}\text{NO}_2$  (840.1): ber. C 88.64, H 5.88, N 1.67; gef. C 88.89, H 5.85, N 1.30.

**39. 7,11-Di-(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-9-octylacenaphth[1,2-f]-isoindol-8,10-dion (93)**



Eine Mischung aus 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-octylacenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (690 mg, 1.00 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (360 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 15 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 290 mg (39%), orangefarbene Plättchen, Schmp. 273 - 275 °C.

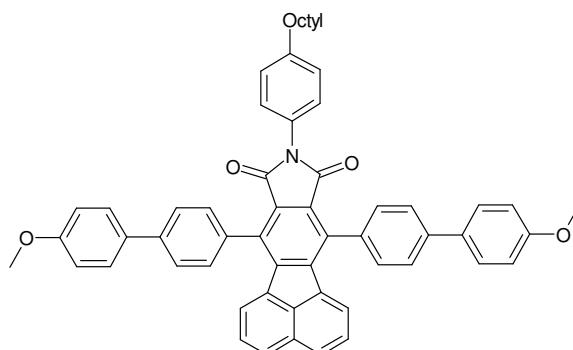
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3437  $\text{cm}^{-1}$ , 3032, 2927, 2854, 1760, 1707, 1608, 1580, 1531, 1508, 1492, 1479, 1464, 1441, 1427, 1396, 1369, 1312, 1288, 1249, 1176, 1137, 1101, 1038, 1015, 1001, 916, 820, 776, 765, 743, 720, 702, 661, 618, 560, 525. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 404 nm (4.064), 339 (4.143), 271 (4.811). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 473 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 479 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.207675$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  370 nm) = 6 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 ppm (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 10 H, Octyl-H), 1.63 (m, 2 H, Octyl-H), 3.56 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-R}$ ), 3.91 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ) 7.01 (m, 6 H), 7.41 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 7.64 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H), 7.75 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 4 H), 7.85 (m, 6 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.5 ppm, 23.0, 27.4, 29.0, 29.5, 32.1, 38.5, 55.8, 114.7, 125.7, 129.9, 127.2, 128.5, 128.6, 128.9, 129.4, 129.7, 130.0, 133.6, 134.3, 135.0, 135.7, 141.2, 143.4, 159.8, 168.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 747 (100)[ $\text{M}^+$ ], 374 (9)[ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{NO}_4$  (747.9): ber. C 83.51, H 6.06, N 1.87; gef. C 83.66, H 6.06, N 1.79.

**40. 7,11-Di-(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)-9-(4-octylphenyl)-acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (94)**

Eine Mischung aus 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-(4-octylphenyl)-acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (770 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (480 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 15 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (19 %), feine hellgelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3029  $\text{cm}^{-1}$ , 2926, 2854, 1910, 1847, 1769, 1718, 1609, 1514, 1484, 1443, 1427, 1373, 1290, 1227, 1202, 1164, 1124, 1076, 1045, 1020, 1006, 919, 825, 799, 766, 753, 739, 698, 668, 652, 604, 583, 568, 548, 513. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 406 nm (4.189), 307 (4.908), 295 (4.930), 277 (4.960). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 478 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 916 (100) [ $\text{M}^+$ ], 817 (48) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ], 458 (22) [ $\text{M}^{2+}$ ], 408 (36) [ $\text{M}^{2+} - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]. –  $\text{C}_{68}\text{H}_{53}\text{NO}_2$  (916.2): ber. C 89.15, H 5.83, N 1.53; gef. C 89.26, H 5.76, N 1.33.

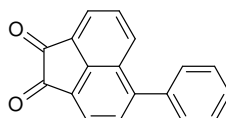
**41. 7,11-Di-(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-9-(4-octylphenyl)-acenaphth[1,2-f]isoindol-8,10-dion (95)**



Eine Mischung aus 7,11-Di-(4-bromphenyl)-9-(4-octylphenyl)acenaphth[1,2-f]-isoindol-8,10-dion (770 mg, 1.00 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (360 mg, 2.40 mmol), Kaliumcarbonat (670 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus 15 ml Toluol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 50.0 ml Chloroform aufgenommen, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 120 mg (14 %), feine gelbe Kristallnadeln, Schmp. >300 °C.

UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 406 nm (4.142), 309 (4.669), 271 (4.856). - Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 476 nm. - Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  = 479nm, 594. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 823 (100) [M<sup>+</sup>-H], 724 (26) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], 636 (43). – HRMS C<sub>58</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>: ber. 823.3667; gef. 823.3666. – C<sub>58</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub> (824.0): ber. C 84.54, H 5.99, N 1.70; gef. C 83.98, H 5.53, N 1.25.

**42. 3-Phenylacenaphthenchinon (100)**

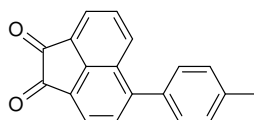


Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 2-Phenylboronsäure (150 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer

entgasten Mischung aus je 10 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Das erhaltene orangefarbene Pulver wurde aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 120 mg (48%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 187 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1740  $\text{cm}^{-1}$ , 1721, 1604, 1586, 1574, 1429, 1010, 774, 711. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 299 nm (4.057), 319 (4.126). –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.59 ppm (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 7.81 (dd,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.82 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H, 2-H), 8.13 (d,  $^3J$  = 7.0 Hz, 1 H, 4-H), 8.18 (d,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1 H, 1-H), 8.37 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.0 ppm, 122.1, 127.8, 128.5, 128.9, 129.0, 129.4, 131.6, 138.1, 146.4, 146.6, 187.8, 188.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 258 (49) [ $\text{M}^+$ ], 230 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ]. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (258.3): ber. C 83.71, H 3.90; gef. C 83.69, H 3.91.

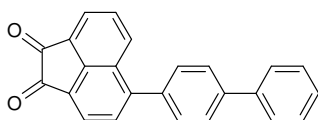
### 43. 3-(4-Tolyl)acenaphthenchinon (101)



Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 4-Tolylboronsäure (160 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Das erhaltene rote Pulver wurde aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 110 mg (41%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 184 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1726 \text{ cm}^{-1}$ , 1604, 1586, 1509, 1486, 1428, 1210, 1188, 874, 798, 437, 412. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 328 \text{ nm} (4.172)$ . –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.26 \text{ ppm}$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.40 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.51 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.80 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-H), 7.80 (dd,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H), 8.12 (d,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 8.17 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 1-H), 8.39 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.0 \text{ ppm}$ , 122.4, 122.6, 128.1, 128.8, 129.3, 129.7, 129.9, 130.1, 132.1, 135.6, 139.4, 146.9, 147.1, 188.2, 189.1. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 272 (42) [ $\text{M}^+$ ], 244 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 216 (21) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (272.3): ber. C 83.81, H 4.44; gef. C 83.75, H 4.40.

#### 44. 3-(4-Biphenyl)acenaphthenchinon (102)



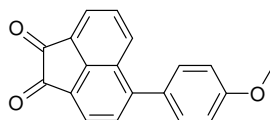
Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 4-Biphenylboronsäure (240 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt. Das erhaltene rote Pulver wurde aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 100 mg (29%), orangefarbene Nadeln, Schmp.  $191^\circ\text{C}$ .

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ , 1602, 1586, 1482, 1429, 1024, 768, 731. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 332 \text{ nm} (4.256)$ . –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24 \text{ ppm}$  (t,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1 H, 4''-H), 7.70 (m, 4 H), 7.83 (m, 4H), 8.15 (d,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 8.20 (d,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1 H, 1-H), 8.46 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 122.1 \text{ ppm}$ , 122.1, 127.2, 127.4, 127.6, 127.9, 128.3, 128.6, 129.0, 129.0, 129.5, 129.9, 130.3, 130.4, 131.6, 133.1, 133.4, 134.2, 137.0, 140.2, 141.9, 146.0, 146.6, 187.8,



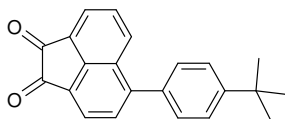
188.6. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 334 (47) [ $M^+$ ], 306 (100) [ $M^+ - CO$ ], 278 (22) [ $M^+ - 2CO$ ].  
–  $C_{24}H_{14}O_2$  (334.4): ber. C 86.21, H 4.22; gef. C 86.29, H 4.31.

#### 45. 3-(4-Methoxyphenyl)acenaphthenchinon (103)



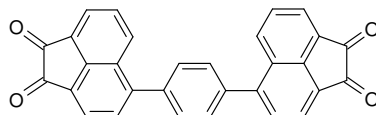
Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (180 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal aus 1-Butanol umkristallisiert. Ausb. 140 mg (49%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 200 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3035\text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2837, 1731, 1602, 1587, 1516, 1487, 1458, 1428, 1325, 1304, 1281, 1250, 1212, 1178, 1112, 1028, 1015, 943, 904, 861, 834, 802, 769, 728, 670, 629, 600, 572, 550, 535, 489, 412. – UV( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 336 nm (4.092), 416 (3.340) –  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.93 ppm (s, 3 H,  $CH_3$ ), 7.40 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.51 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.80 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 2-H), 7.80 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 5-H), 8.12 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 4-H), 8.17 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 1-H), 8.40 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 55.5 ppm, 114.5, 121.9, 122.2, 127.5, 128.3, 128.8, 129.5, 130.5, 130.7, 131.1, 131.6, 133.1, 146.2, 146.8, 187.7, 188.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 288 (76) [ $M^+$ ], 260 (100) [ $M^+ - CO$ ], 245 (6) [ $M^+ - CO - CH_3$ ], 232 (11) [ $M^+ - 2CO$ ], 217 [ $M^+ - 2CO - CH_3$ ]. –  $C_{19}H_{12}O_3$  (288.3): ber. C 79.16, H 4.20; gef. C 78.78, H 4.31.

**46. 3-(4-*tert*-Butylphenyl)acenaphthenchinon (104)**

Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (210 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Toluol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 110 mg (35%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 230 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3049 cm<sup>-1</sup>, 2963, 2869, 1767, 1727, 1605, 1587, 1513, 1486, 1428, 1395, 1364, 1331, 1302, 1270, 1254, 1201, 1149, 1126, 1112, 1023, 1009, 943, 904, 861, 835, 803, 784, 765, 700, 622, 593, 566, 536, 504, 412. – UV(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 330 nm (4.149). – <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 ppm (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.81 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, 1-H), 8.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 6-H). – <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.3 ppm, 122.1, 125.8, 125.9, 127.7, 128.3, 128.9, 129.5, 129.5, 131.8, 133.3, 134.4, 135.2, 146.4, 146.7, 187.8, 188.7. – MS (70 eV); *m/z* (%): 314 (68) [M<sup>+</sup>], 286 (100) [M<sup>+</sup> - CO], 271 (91) [M<sup>+</sup> - CO - CH<sub>3</sub>]. – C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (314.4): ber. C 84.05, H 5.77; gef. C 83.48, H 5.69.

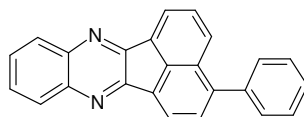
**47. 3,3'-(1,4-Phenylene)-di-acenaphthenchinon (105)**

Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (520 mg, 2.00 mmol), 1,4-Phenylene-bis-boronsäure (170 mg, 1.00 mmol), Kaliumcarbonat (660 mg, 4.80 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in

einer entgasten Mischung aus 20 ml Toluol, 5 ml 1-Butanol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde der Niederschlag abgetrennt (Nutsche), mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zwei mal aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 190 mg (44%), braunes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3434  $\text{cm}^{-1}$ , 3052, 1727, 1606, 1584, 1484, 1424, 1316, 1299, 1252, 1209, 1196, 1162, 1126, 1026, 1008, 967, 943, 902, 874, 837, 826, 799, 763, 734, 666, 626, 601, 591, 553, 503, 431, 410. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 337 nm (3.370). –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.94 ppm (s, 4 H, Phenylen-H), 7.99 (dd,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, Acenaphthenchinon-H), 8.03 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, Acenaphthenchinon-H), 8.16 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, Acenaphthenchinon-H), 8.22 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, Acenaphthenchinon-H), 8.49 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H, Acenaphthenchinon-H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 438 (67)  $[\text{M}^+]$ , 410 (66)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 382 (100)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ , 354 (14)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 326 (16)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ . –  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \frac{1}{4} \text{DMSO}$  (458.0): ber. C 79.99, H 3.41, S 1.75; gef. C 79.33, H 3.28, S 1.33.

#### 48. 3-Phenylacenaphtho[1,2-b]chinoxalin (106)

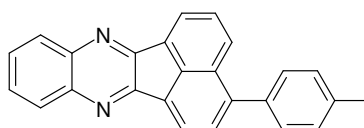


Eine Mischung aus 3-Phenylacenaphthenchinon (**100**) (258 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (108 mg, 1.00 mmol) wurde in 20 ml Essigsäure 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 140 mg (41%), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 169 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059  $\text{cm}^{-1}$ , 1615, 1571, 1502, 1483, 1446, 1427, 1408, 1365, 1345, 1305, 1269, 1211, 1195, 1149, 1118, 1096, 1078, 1063, 1015, 972, 952, 918, 849, 823, 805, 759, 750, 700, 652, 596, 569, 550, 513, 454, 429. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 329 nm (4.715). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 426 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 495 nm, 509, 513. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.297071 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 6 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta$  = 7.70

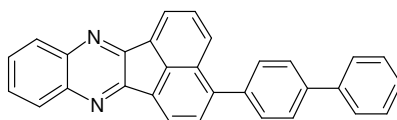
ppm (m, 5 H, Phenyl-H), 8.17 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, 5-H), 8.21 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, 2-H), 8.27 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.63 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.72 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, 1-H), 8.94 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, 4-H), 8.96 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.2$  ppm, 119.6, 120.7, 121.5, 123.1, 123.6, 124.5, 124.8, 125.1, 125.5, 125.6, 126.3, 128.7, 129.5, 129.8, 129.9, 131.1, 132.9, 135.2, 145.1, 146.6, 147.8. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 330 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (330.4): ber. C 87.25, H 4.27, N 8.48; gef. C 86.92, H 4.25, N 8.39.

#### 49. 3-(4-Tolyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (107)



Eine Mischung aus 3-(4-Tolyl)acenaphthenchinon (**101**) (272 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (108 mg, 1.00 mmol) wurde in 20 ml Essigsäure 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 200 mg (58%), gelbes Pulver, Schmp. 172 °C.

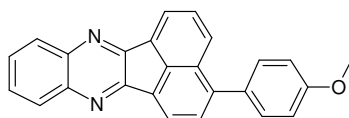
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057$   $\text{cm}^{-1}$ , 2917, 1611, 1570, 1510, 1486, 1428, 1364, 1340, 1302, 1269, 1212, 1184, 1150, 1137, 1112, 1095, 1061, 1016, 973, 954, 923, 889, 855, 823, 801, 757, 746, 720, 679, 613, 596, 565, 551, 512, 500, 471, 432. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 332 nm (4.698). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 435$  nm. – Fluoreszenz :  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.215362$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 12 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.50$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.39 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Phenylen-H), 7.55 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, Phenylen-H), 7.77 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.81 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 8.22 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, 1-H), 8.23 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.45 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 4-H), 8.47 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 115.2, 121.8, 121.9, 128.6, 128.7, 129.1, 129.2, 129.4, 129.6, 129.6, 130.0, 130.7, 131.9, 136.1, 137.1, 137.9, 141.3, 141.4, 143.3, 153.8, 154.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 344 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (344.4): ber. C 87.18, H 4.68, N 8.13; gef. 87.20, H 4.68, N 8.13.

**50. 3-(4-Biphenyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (108)**

Eine Mischung aus 3-(4-Biphenyl)acenaphthenchinon (**102**) (334 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (108 mg, 1.00 mmol) wurde in 30 ml Essigsäure 5 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus 1-Chlornaphthalin umkristallisiert. Ausb. 250 mg (61%), gelbes Pulver, Schmp. 205 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058  $\text{cm}^{-1}$ , 2924, 1616, 1571, 1482, 1428, 1341, 1305, 1270, 1194, 1096, 1064, 1007, 972, 836, 805, 764, 732, 696, 597, 577, 553, 515, 432. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 335 nm (4.710). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 434 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 481 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.3085831 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 27 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta$  = 7.30 ppm (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, 4''-H), 7.43 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.68 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.73 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.81 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 8.18 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H, 5-H), 8.20 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H, 2-H), 8.26 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.61 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.74 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 1 H, 1-H), 8.92 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, 4-H), 8.93 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 118.2 ppm, 119.5, 120.8, 121.3, 122.3, 122.8, 123.1, 123.5, 123.6, 124.4, 124.6, 125.6, 126.1, 126.2, 128.5, 129.4, 129.6, 129.9, 131.2, 131.7, 135.2, 135.4, 138.1, 144.8, 145.9, 147.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 406 (100)[ $\text{M}^+$ ], 203 (6) [ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (406.5): ber. C 88.65, H 4.46, N 6.89; gef. C 88.36, H 4.53, N 6.79.

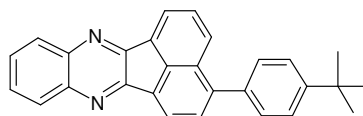
### 51. 3-(4-Methoxyphenyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (109)



Eine Mischung aus 3-(4-Methoxyphenyl)acenaphthenchinon (**103**) (288 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (108 mg, 1.00 mmol) wurde in 20 ml Essigsäure 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 150 mg (43%), gelbe Kristalle, Schmp. 229 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040  $\text{cm}^{-1}$ , 2835, 1605, 1570, 1517, 1483, 1427, 1366, 1339, 1305, 1282, 1247, 1213, 1187, 1179, 1111, 1096, 1062, 1029, 972, 948, 853, 827, 804, 771, 753, 743, 633, 615, 595, 571, 549, 518, 505, 431. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 336 nm (4.603). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 452 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 499 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.330685$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 26 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta$  = 4.16 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.38 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H, 3'-H, 5-H), 7.78 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 8.19 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, 5-H), 8.19 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, 2-H), 8.27 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.64 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.72 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 1-H), 8.94 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, 4-H), 8.99 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.4 ppm, 115.8, 123.2, 124.6, 126.0, 126.8, 128.3, 128.8, 129.8, 130.8, 131.4, 132.4, 132.5, 133.6, 134.6, 134.6, 135.1, 136.4, 140.4, 150.0, 150.8, 153.0, 160.1. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 360 (100) [ $\text{M}^+$ ], 345 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 180 (9) [ $\text{M}^{2+}$ ] -  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (360.4): ber. C 83.31, H 4.47, N 7.77; gef. C 83.07, H 4.53, N 7.64.

### 52. 3-(4-tert-Butylphenyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (110)

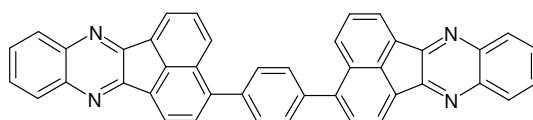


Eine Mischung aus 3-(4-tert-Butylphenyl)acenaphthenchinon (**104**) (314 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (108 mg, 1.00 mmol) wurde in 20 ml Essigsäure 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde

abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zweimal aus 1-Butanol umkristallisiert. Ausb. 320 mg (83%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 174 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3064  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2866, 1614, 1570, 1508, 1484, 1472, 1428, 1364, 1340, 1299, 1270, 1193, 1148, 1111, 1093, 1061, 1014, 973, 853, 830, 804, 767, 747, 700, 600, 579, 553, 524, 503, 433. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 333 (4.104). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 445 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 493 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.204327$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 13 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45 ppm (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.60 (s, 4 H, 2'-H, 2'-H, 5'-H, 6'-H), 7.77 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.82 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 8.23 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.26 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 1-H), 8.45 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 4-H), 8.47 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.5 ppm, 34.7, 121.8, 121.9, 125.6, 128.6, 128.6, 129.1, 129.2, 129.3, 129.6, 129.6, 129.8, 130.8, 132.0, 136.1, 137.1, 141.3, 141.5, 143.2, 151.1. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 386 (95) [ $\text{M}^+$ ], 371 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 343 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$ ]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (386.5): ber. C 87.01, H 5.74, N 7.25; gef. C 86.83, H 5.72, N 7.11.

### 53. 3,3'-(1,4-Phenylen)-di-acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (111)

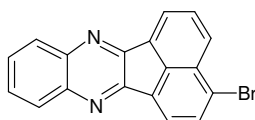


Eine Mischung aus 3,3'-(1,4-Phenylen)-di-acenaphthenchinon (**105**) (438 mg, 1.00 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (216 mg, 2.00 mmol) wurde in 35 ml Essigsäure 6 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus 1-Chlornaphthalin umkristallisiert. Ausb. 110 mg (19%), gelb-grünes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059  $\text{cm}^{-1}$ , 1616, 1570, 1507, 1485, 1427, 1364, 1339, 1306, 1272, 1213, 1196, 1151, 1136, 1097, 1067, 1014, 973, 952, 922, 879, 863, 829, 801, 763, 753, 744, 673, 599, 580, 554, 513, 430. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 373 nm (4.1804), 340 (4.3375), 294 (4.1055). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 431 nm. – Fluoreszenz:

$\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.267541$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100 \%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} 380 \text{ nm}$ ) = 6 %. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta = 8.09$  ppm (s, 4 H, 2''-H, 3''-H, 5''-H, 6''-H), 8.29 (m, 6 H, 8-H, 5-H, 5'-H, 8'-H, 9-H, 9'-H), 8.36 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 2-H, 2'-H), 8.66 (m, 4 H, 7-H, 7'-H, 10-H, 10'-H), 8.83 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 1-H, 1'-H), 9.00 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 4-H, 4'-H), 9.06 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 6-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.2$  ppm, 120.0, 121.0, 121.4, 123.4, 123.5, 124.7, 126.0, 126.3, 126.5, 129.1, 129.2, 129.7, 130.0, 131.1, 134.4, 135.0, 144.7, 145.3, 147.5. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 582 (100)  $[\text{M}^+]$ , 291 (100)  $[\text{M}^{2+}]$ . –  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (591.7): ber. C 85.26, H 3.92, N 9.47; gef. C 85.18, H 3.77, N 9.45.

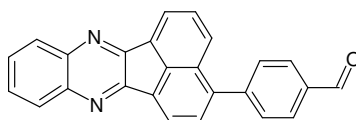
#### 54. 3-Bromacenaphtho[1,2-b]chinoxalin (112)



Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (1.70 g, 6.51 mmol) und 1,2-Phenylendiamin (700 mg, 6.51 mmol) wurde in 35 ml Essigsäure 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche), mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zweimal aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 1.87 g (86%), gelbe Nadeln, Schmp. 274 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$ , 3058, 1613, 1585, 1570, 1508, 1474, 1422, 1396, 1358, 1330, 1291, 1210, 1164, 1100, 1062, 1024, 971, 884, 851, 819, 803, 757, 720, 635, 595, 553, 503, 429. – UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 325 \text{ nm} (4.730)$ , 352 (4.207). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max} = 431 \text{ nm}$ , 474. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\max} = 434 \text{ nm}$ , 476. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta = 8.27$  (m, 3 H, 5-H, 8-H, 9-H), 8.38 (d,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-H), 8.60 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.68 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 8.76 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H), 8.91 (d,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1 H, 1-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $[\text{D}]\text{TFA}$ ):  $\delta = 123.8$  ppm, 124.7, 125.3, 125.5, 127.7, 128.2, 130.7, 130.8, 132.4, 133.7, 134.0, 134.1, 134.3, 135.0, 138.6, 149.7, 150.8. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 334 (97)  $[\text{M}^+]$ , 332 (100)  $[\text{M}^+]$ , 253 (12)  $[\text{M}^+ - \text{Br}]$ . –  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{BrN}_2$  (333.2): ber. C 64.89, H 2.72, N 8.41 gef. C 64.32, H 2.77, N 8.23.

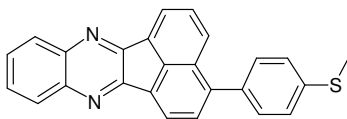


**55. 3-(4-Formylphenyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (113)**

Eine Mischung aus 3-Bromacenaphtho[1,2-b]chinoxalin (**112**) (330 mg, 1.00 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (180 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Xylol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 20 ml Wasser aufgeschlämmt, der Feststoff wurde abgetrennt (Nutsche), mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 140 mg (39%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 232 °C.

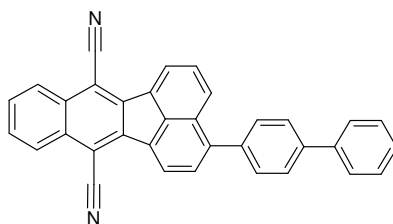
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3063  $\text{cm}^{-1}$ , 2734, 1702, 1604, 1565, 1508, 1485, 1429, 1341, 1304, 1279, 1211, 1162, 1096, 1062, 1014, 972, 832, 804, 758, 667, 597, 581, 551, 513, 431. – UV(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 332 nm (4.689). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 423 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 487 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.303587 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  380 nm) = 5 %. – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.79 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 7.83 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.85 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.10 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 8.13 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 1-H), 8.24 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.47 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.50 (d, <sup>3</sup> $J$  = 7.2 Hz, 1 H, 6-H), 10.17 (s, 1 H, CHO). – <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 121.8 ppm, 122.2, 128.0, 128.2, 129.3, 129.5, 129.6, 129.6, 130.0, 130.1, 130.8, 132.0, 132.2, 132.4, 135.8, 136.9, 141.4, 141.5, 145.3, 153.6, 154.1. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 358 (100)[M<sup>+</sup>], 329 (18)[M<sup>+</sup>-CHO]. – HRMS, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: ber. 358.1091; gef. 358.1106. – C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (358.4): ber. C 83.78, H 3.94, N 7.82; gef. C 84.30, H 4.17, N 7.99.

## 56. 3-(4-Methylthiophenyl)acenaphtho[1,2-b]chinoxalin (114)



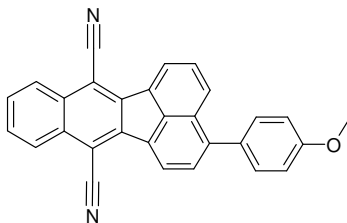
Eine Mischung aus 3-Bromacenaphtho[1,2-b]chinoxalin (**112**) (330 mg, 1.00 mmol), 4-(Methylthio)phenylboronsäure (200 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Xylol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 20 ml Wasser aufgeschlämmt, der Feststoff wurde abgetrennt (Nutsche), mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 290 mg (78%), gelbes Pulver, Schmp. 214 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3064  $\text{cm}^{-1}$ , 2918, 1616, 1595, 1571, 1481, 1427, 1340, 1304, 1269, 1211, 1189, 1150, 1100, 1061, 1013, 971, 854, 824, 797, 759, 751, 722, 597, 550, 511, 471, 431. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 338 (4.574). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 499 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.290700$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100$  %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  370 nm) = 39 %. –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.57 ppm (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.46 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.59 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.77 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 7.82 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 8.20 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 1-H), 8.23 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 8.46 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 4-H), 8.47 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.7 ppm, 88.7, 109.6, 121.9, 121.9, 126.5, 128.8, 128.4, 129.6, 129.6, 129.2, 130.5, 135.7, 137.0, 138.9, 141.9, 141.4, 141.3, 142.6, 142.4, 142.1, 153.8, 154.2. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 376 (100)[ $\text{M}^+$ ], 361 (20)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 328 (11)[ $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ]. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  (376.5): ber. C 79.76, H 4.28, N 7.44, S 8.52; gef. C 79.67, H 4.36, N 7.29, S 8.61.

**57. 3-(4-Biphenyl)benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (115)**

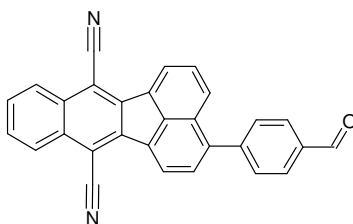
Eine Mischung aus 3-(4-Biphenyl)acenaphthenchinon (**102**) (334 mg, 1.00 mmol), 1,2-Benzoldiacetonitril (156 mg, 1.00 mmol) und Kaliumhydroxid (115 mg, 2.00 mmol) wurde in 30 ml Methanol, 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene gelb-braune, voluminöse Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche) und in einer Mischung aus 25 ml Essigsäure und 5 ml Essigsäureanhydrid 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde abgetrennt (Nutsche) und nach dem Trocknen zweimal aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 280 mg (53%), gelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3029 cm<sup>-1</sup>, 2222, 1604, 1508, 1483, 1465, 1430, 1354, 1333, 1319, 1249, 1221, 1204, 1143, 1115, 1076, 1055, 1006, 968, 836, 789, 766, 746, 734, 696, 629, 581, 567, 486, 452. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 416 nm (4.091), 395 (4.238), 347 (4.760). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 464 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  = 490 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.247987 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz Perylen mit  $\Phi$  = 100 %,  $\lambda_{\text{excit.}}$  400 nm) = 63 %. – <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.54 (m, 2 H), 7.80 (m, 3 H), 7.93 (m, 2 H), 8.02 (m, 4 H), 8.28 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.43 (m, 2 H), 8.76 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 7.3 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2.4 Hz, 2 H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 454 (100)[M<sup>+</sup>], 227 (10)[M<sup>2+</sup>]. – C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (454.5): ber. C 89.85, H 3.99, N 6.16; gef C 89.63, H 4.11, N 5.93.

**58. 3-(4-Methoxyphenyl)benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (116)**

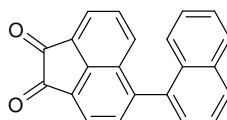
Eine Mischung aus 33-(4-Methoxyphenyl)acenaphthenchinon (**103**) (288 mg, 1.00 mmol), 1,2-Benzoldiacetonitril (156 mg, 1.00 mmol) und Kaliumhydroxid (115 mg, 2.00 mmol) wurde in 30 ml Methanol, 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene gelbe Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche) und in einer Mischung aus 25 ml Essigsäure und 5 ml Essigsäureanhydrid 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde abgetrennt (Nutsche) und nach dem Trocknen zweimal aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 260 mg (53%), gelbes Pulver, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2222  $\text{cm}^{-1}$ , 1606, 1516, 1487, 1465, 1430, 1279, 1248, 1179, 1143, 1030, 833, 789, 764, 600, 452. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 416 nm (4.124), 396 (4.212), 349 (4.664). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 491 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 518 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.320982$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  375 nm) = 40 %. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 3.91 ppm (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.19 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.63 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.93 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.99 (m, 3 H), 8.20 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H), 8.39 (m, 2 H), 8.70 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 408 (100)[ $\text{M}^+$ ], 393 (11)[ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 204 (9)[ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (408.5): ber. C 85.28, H 3.95, N 6.86; gef C 84.97, H 4.06, N 6.70.

**59. 3-(4-Formylphenyl)benzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (117)**

Eine Mischung aus 3-Brombenzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (**121**) (450 mg, 1.18 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (210 mg, 1.42 mmol), Kaliumcarbonat (400 mg, 2.91 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus je 10 ml Xylol, 1-Butanol und Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand zweimal aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (37%), hellgelbes Pulver, Schmp. 299 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2853  $\text{cm}^{-1}$ , 2221, 1701, 1604, 1564, 1508, 1485, 1465, 1430, 1386, 1333, 1303, 1248, 1210, 1166, 1143, 1106, 1057, 1006, 968, 844, 831, 811, 788, 756, 719, 690, 644, 629, 577, 560, 513, 499, 450. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 418 nm (3.934), 393 (4.163), 343 (4.859). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 427 nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 477 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.351129$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  395 nm) = 60 %. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.91 ppm (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H), 8.02 (m, 5 H), 8.15 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H), 8.19 (m, 2 H), 8.43 (m, 2 H), 8.75 (m, 2 H), 10.20 (s, 1 H,  $\text{CHO}$ ). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 406 (100) $[\text{M}^+]$  377 (21) $[\text{M}^+ - \text{CHO}]$ , 376 (32) $[\text{M}^+ - \text{CHO} - \text{H}]$ . –  $\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (406.5): ber. C 85.70, H 3.47, N 6.89; gef. C 85.39, H 3.58, N 6.69.

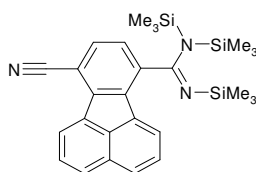
**60. 3-(1-Naphthyl)acenaphthenchinon (118)**

Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (260 mg, 1.00 mmol), 1-Naphthylboronsäure (210 mg, 1.20 mmol), Kaliumcarbonat (330 mg, 2.40 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (120 mg, 0.100 mmol) wurde in einer

entgasten Mischung aus 20 ml Toluol, 5 ml 1-Butanol und 10.0 ml Wasser 12 h unter Rückfluss und Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 200 mg (65%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 226 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054 \text{ cm}^{-1}$ , 1774, 1725, 1608, 1589, 1506, 1489, 1429, 1406, 1392, 1301, 1263, 1245, 1224, 1206, 1175, 1148, 1134, 1105, 1024, 999, 989, 904, 866, 828, 802, 780, 764, 752, 676, 650, 580, 557, 548, 490, 444, 413. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 325 nm (3.449), 310 (3.434), 294 (3.444), 283 (3.418). –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.26 ppm (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H), 8.14 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H), 8.06 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 8.12 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.02 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 7.92 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 6.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.85 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 7.68 (m, 3 H), 7.56 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 123.7 ppm, 126.2, 127.3, 128.4, 129.7, 130.5, 132.4, 133.0, 133.3, 133.6, 135.9, 144.7, 161.7. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 324 (35), 308 (100) [ $\text{M}^+$ ], 280 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 252 (80) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 250 (83) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{H}$ ]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (308.3): ber. C 85.70, H 3.92; gef. C 85.21, H 4.35.

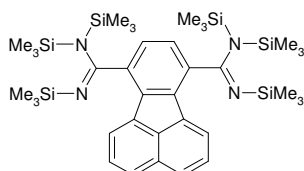
## 61. Fluoranthen-7-cyano-10-[*N,N,N'*-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (119)



Zu einer Lösung von Fluoranthen-7,10-dicarbonitril (2.52 g, 10.0 mmol) in 50.0 ml trockenem THF wurde Lithiumhexamethyldisilazan (**21**) (2.00 g, 12.0 mmol) in vier Portionen innerhalb von 2 h gegeben. Anschließend wurde 12 h bei RT gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in 50.0 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Zusatz von Chlortrimethylsilan (2.50 ml, 20.0 mmol) 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50.0 ml

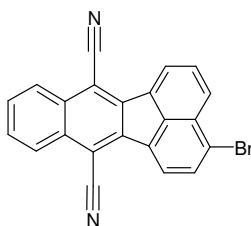
Pyridin gelöst. Unter der Annahme, dass die Umsetzung quantitativ verlief, erhielt man so eine 0.2 M Lösung.

**62. Fluoranthren-7,10-di[N,N,N'-tris(trimethylsilyl)]carboxamidin (120)**



Eine Suspension von Lithiumhexamethyldisilazan (**21**) (8.38 g, 50.0 mmol) in 50.0 ml trockenem THF wurde bei 0° C tropfenweise mit einer Lösung von Fluoranthren-7,10-dicarbonitril (2.52 g, 10.0 mmol) in 50.0 ml trockenem THF versetzt. Anschließend wurde 144 h bei RT gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in 50.0 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Zusatz von Chlortrimethylsilan (7.50 ml, 60.0 mmol) 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50.0 ml Pyridin gelöst. Unter der Annahme, dass die Umsetzung quantitativ verlief, erhielt man so eine 0.2 M Lösung.

**63. 3-Brombenzo[k]fluoranthren-7,12-dicarbonitril (121)**



Eine Mischung aus 3-Bromacenaphthenchinon (3.00 g, 11.5 mmol), 1,2-Benzoldiacetonitril (1.80 g, 11.5 mmol) und Kaliumhydroxid (1.29 g, 23.0 mmol) wurde in 70 ml Methanol, 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene gelb-braune, voluminöse Niederschlag wurde abgetrennt (Nutsche) und in einer Mischung aus 25 ml Essigsäure und 5 ml Essigsäureanhydrid

30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde abgetrennt (Nutsche) und nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 3.58 g (85%), feine, gelbe Nadeln, Schmp. >300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3068  $\text{cm}^{-1}$ , 2223, 1599, 1508, 1478, 1431, 1414, 1348, 1312, 1288, 1257, 1224, 1181, 1144, 1082, 1065, 1052, 1013, 971, 887, 836, 814, 786, 762, 725, 712, 662, 628, 536, 516, 487, 461, 448. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 415 nm (3.798), 392 (4.027), 376 (4.108), 336 (4.895), 321 (4.656). – Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 419 nm, 444. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.282107$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz Perylen mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}}$  390 nm) = 1 %. –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.91 ppm (m, 2 H), 7.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 8.12 (m, 2 H), 8.22 (m, 2 H), 8.27 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 8.48 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 115.6 ppm, 124.3, 124.5, 124.8, 126.3, 128.7, 129.2, 130.0, 130.8, 130.8, 131.0, 131.3, 131.9, 133.0, 135.8. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 382 (100)[ $\text{M}^+$ ], 380 (99)[ $\text{M}^+$ ], 301 (18)[ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 300 (33) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{H}$ ]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{BrN}_2$  (381.2): ber. C 68.31, H 2.38, N 7.35; gef. C 68.03, H 2.32, N 7.24



## 5 Daten zu Röntgenkristallstrukturanalysen

### 5.1 Röntgenkristallstrukturanalyse von **46** (Archivnummer M1551)

Ein geeigneter Kristall wurde durch langsames Abkühlen einer Lösung von **46** in Chloroform erhalten.

*Kristallografische Daten:* Summenformel = C<sub>38</sub> H<sub>36</sub> Cl<sub>6</sub> O<sub>2</sub>;  $M = 737.37$ ; monoclin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 14.069(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.924(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.820(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00(2)^\circ$ ,  $\beta = 106.86(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1885.6(9) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho (\text{ber.}) = 1.299 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0.487 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 764$ .

*Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan,  $\Theta_{\min} = 3.32$ ,  $\Theta_{\max} = 21.67$ , Kristallgröße  $0.53 \times 0.47 \times 0.17 \text{ mm}$ , maximale Messzeit 75 s, Temperatur 293(2) K, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), 2333 gemessene Reflexe, 2211 unabhängige Reflexe.

*Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93,  $R1 = 0.0644$ ,  $wR2 = 0.1152$  für  $I > 2\sigma I$ ;  $R1 = 0.1080$ ,  $wR2 = 0.1350$  für alle Daten.

Maximale bzw. minimale Restelektronendichte: 0.242 bzw. -0.205 e  $\text{\AA}^3$ .

**Tab. 12** Atomkoordinaten Verbindung **46**.

Atom	x	y	z	U (eq)
O(1)	1602(3)	653(4)	-398(3)	74(1)
C(1)	206(3)	260(4)	4011(3)	38(1)
C(2)	-728(3)	-190(4)	3999(3)	40(1)
C(3)	-1487(4)	-456(5)	3020(4)	51(1)
C(4)	-2380(4)	-894(5)	3021(4)	54(1)
C(5)	-2627(3)	-1128(5)	4007(4)	49(1)
C(6)	-1898(3)	-925(4)	4947(4)	46(1)
C(7)	-942(3)	-450(4)	5001(3)	38(1)
C(8)	416(3)	516(4)	2953(3)	40(1)
C(9)	1094(4)	-194(5)	2626(4)	49(1)

Atom	x	y	z	U (eq)
C(10)	1299(4)	41(5)	1658(4)	52(1)
C(11)	816(3)	975(4)	990(3)	42(1)
C(12)	150(4)	1691(4)	1308(4)	46(1)
C(13)	-49(3)	1462(4)	2285(3)	46(1)
C(14)	1016(4)	1208(5)	-68(4)	57(2)
C(15)	-3661(4)	-1573(5)	3949(4)	60(2)
C(16)	-3758(4)	-1856(7)	5081(5)	107(3)
C(17)	-4412(4)	-594(6)	3414(6)	102(2)
C(18)	-3895(4)	-2753(6)	3275(5)	90(2)
Cl(1)	-6850(8)	-2146(8)	8403(5)	135(2)
Cl(2)	-7531(6)	-2786(6)	10214(5)	123(2)
Cl(3)	-6000(5)	-1050(10)	10509(11)	220(4)
C(19)	-7069(10)	-1602(11)	9562(7)	106(3)
Cl(1A)	-6947(15)	-2485(18)	8452(13)	129(5)
Cl(2A)	-7127(18)	-2563(16)	10598(14)	181(6)
Cl(3A)	-6019(10)	-662(12)	9944(13)	127(5)
C(19A)	-7046(26)	-1617(31)	9617(25)	106(6)

**Tab. 13** Anisotropic displacement parameters Verbindung **46**..

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	96(3)	89(3)	52(2)	-7(2)	43(2)	-2(3)
C(1)	48(3)	41(3)	30(3)	0(2)	17(2)	3(2)
C(2)	47(3)	43(3)	30(3)	0(2)	12(2)	1(2)
C(3)	56(3)	62(4)	32(3)	1(2)	11(3)	-6(3)
C(4)	53(3)	68(4)	37(3)	-1(3)	5(2)	-10(3)
C(5)	45(3)	57(3)	44(3)	3(3)	11(3)	-2(3)
C(6)	51(3)	52(3)	39(3)	-1(2)	18(3)	-1(3)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(7)	44(3)	38(3)	37(3)	2(2)	17(2)	0(2)
C(8)	43(3)	48(3)	29(2)	0(2)	11(2)	-3(3)
C(9)	60(3)	50(3)	39(3)	5(2)	18(3)	5(3)
C(10)	64(4)	56(4)	43(3)	1(3)	26(3)	5(3)
C(11)	55(3)	44(3)	30(3)	1(2)	16(2)	-5(3)
C(12)	62(3)	37(3)	39(3)	11(2)	15(2)	2(3)
C(13)	55(3)	48(3)	40(3)	0(3)	20(2)	8(3)
C(14)	73(4)	57(4)	43(3)	-1(3)	19(3)	-20(3)
C(15)	45(3)	81(4)	52(3)	1(3)	8(3)	-14(3)
C(16)	74(4)	183(8)	73(4)	-2(5)	35(4)	-53(5)
C(17)	65(4)	106(6)	130(6)	8(5)	22(4)	2(4)
C(18)	83(5)	100(5)	89(5)	-11(4)	26(4)	-37(4)
Cl(1)	124(5)	125(5)	168(5)	23(4)	62(4)	17(4)
Cl(2)	162(5)	93(3)	99(3)	-2(2)	13(3)	-9(3)
Cl(3)	112(3)	175(7)	314(10)	-115(7)	-30(5)	-16(4)
C(19)	78(6)	76(6)	154(8)	-13(6)	17(6)	11(5)
Cl(1A)	105(7)	111(9)	177(10)	-79(8)	52(7)	-50(6)
Cl(2A)	248(15)	140(10)	143(10)	15(9)	36(10)	35(9)
Cl(3A)	109(6)	85(6)	165(10)	-34(6)	3(6)	-1(5)
C(19A)	78(9)	75(9)	154(11)	-13(9)	16(9)	11(9)

## 5.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von 48

Ein geeigneter Kristall wurde durch langsames Abkühlen einer Lösung von **48** in Chloroform erhalten.

*Kristallografische Daten:* Summenformel = C<sub>44</sub> H<sub>40</sub> Cl<sub>6</sub>;  $M = 781.46$ ; monoclin, Raumgruppe C2/c,  $a = 24.215(6)$  Å,  $b = 12.149(3)$  Å,  $c = 14.665(3)$  Å,  $\alpha = 90.00(2)^\circ$ ;

$\beta = 102.83(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 4207(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho (\text{ber.}) = 1.234 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0.437 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1624$ .

*Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan,  $\Theta_{\min} = 2.48$ ,  $\Theta_{\max} = 23.00$ , Kristallgröße  $0.53 \times 0.47 \times 0.30 \text{ mm}$ , maximale Messzeit  $60 \text{ s}$ , Temperatur  $293(2) \text{ K}$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), 3058 gemessene Reflexe, 2920 unabhängige Reflexe.

*Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93,  $R1 = 0.0519$ ,  $wR2 = 0.1278$  für  $I > 2\sigma$ ;  $R1 = 0.0765$ ,  $wR2 = 0.1436$  für alle Daten.

Maximale bzw. minimale Restelektronendichte:  $0.225$  bzw.  $-0.209 \text{ e \AA}^{-3}$ .

**Tab. 14** Atomkoordinaten Verbindung **48**.

Atom	x	y	z	U (eq)
C(1)	2295(1)	1713(2)	4290(2)	45(1)
C(2)	1917(1)	2253(2)	4742(2)	42(1)
C(3)	1321(1)	2033(2)	4503(2)	48(1)
C(4)	945(1)	2531(2)	4938(2)	48(1)
C(5)	1164(1)	3305(2)	5650(2)	52(1)
C(6)	1722(1)	3552(2)	5899(2)	51(1)
C(7)	2126(1)	3042(2)	5462(2)	43(1)
C(8)	310(1)	2278(3)	4701(2)	61(1)
C(9)	153(2)	1441(4)	3918(3)	111(2)
C(10)	141(2)	1811(4)	5567(3)	89(1)
C(11)	-22(1)	3337(4)	4415(3)	96(1)
C(12)	2081(1)	860(2)	3551(2)	49(1)
C(13)	2060(1)	-223(3)	3799(2)	60(1)
C(14)	1853(2)	1034(3)	3114(3)	80(1)
C(15)	1673(2)	-751(3)	2204(3)	74(1)
C(16)	1694(1)	348(3)	1919(2)	59(1)
C(17)	1525(1)	666(4)	971(2)	75(1)

Atom	x	y	z	U (eq)
C(18)	1559(2)	1723(4)	699(3)	84(1)
C(19)	1768(2)	2525(4)	1362(3)	79(1)
C(20)	1933(1)	2262(3)	2292(2)	60(1)
C(21)	1904(1)	1171(3)	2600(2)	51(1)
C(22)	3711(2)	24(4)	1411(3)	88(1)
Cl(1)	3034(2)	443(7)	1396(5)	168(3)
Cl(2)	4040(3)	-548(5)	2442(3)	122(2)
Cl(3)	4101(3)	1223(8)	1286(11)	244(5)
C(22A)	3711(2)	24(4)	1411(3)	88(1)
Cl(1A)	3957(5)	929(7)	780(5)	131(3)
Cl(2A)	4145(4)	-321(13)	2450(6)	125(4)
Cl(3A)	3025(3)	232(9)	1539(6)	81(3)

Tab. 15 Anisotropic displacement parameters Verbindung 48.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	44(2)	48(2)	40(2)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C(2)	39(2)	46(2)	41(2)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(3)	45(2)	51(2)	45(2)	-5(1)	6(1)	-4(1)
C(4)	39(2)	53(2)	53(2)	4(1)	10(1)	0(1)
C(5)	43(2)	58(2)	58(2)	-6(2)	16(1)	4(1)
C(6)	49(2)	54(2)	52(2)	-12(2)	13(1)	1(1)
C(7)	40(2)	48(2)	39(2)	-3(1)	8(1)	0(1)
C(8)	43(2)	71(2)	69(2)	0(2)	12(2)	-3(2)
C(9)	49(2)	158(4)	123(4)	-53(3)	14(2)	-32(2)
C(10)	56(2)	105(3)	109(3)	22(3)	25(2)	-11(2)
C(11)	46(2)	106(3)	130(4)	33(3)	6(2)	11(2)
C(12)	39(2)	55(2)	55(2)	-9(2)	14(1)	-2(1)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(13)	65(2)	53(2)	62(2)	-5(2)	16(2)	-8(2)
C(14)	86(3)	53(2)	104(3)	-19(2)	28(2)	-15(2)
C(15)	70(2)	74(3)	78(3)	-33(2)	15(2)	-15(2)
C(16)	43(2)	73(2)	60(2)	-26(2)	10(1)	-6(2)
C(17)	59(2)	102(3)	59(2)	-30(2)	3(2)	2(2)
C(18)	80(3)	115(4)	52(2)	-10(2)	3(2)	15(2)
C(19)	81(3)	85(3)	67(2)	4(2)	8(2)	11(2)
C(20)	63(2)	63(2)	51(2)	-5(2)	6(2)	4(2)
C(21)	37(2)	63(2)	52(2)	-12(2)	10(1)	2(1)
C(22)	91(3)	102(3)	75(3)	1(2)	28(2)	20(2)
Cl(1)	91(3)	229(6)	166(4)	-56(3)	-8(2)	45(3)
Cl(2)	143(3)	112(2)	108(3)	35(2)	20(2)	6(2)
Cl(3)	175(4)	200(5)	387(11)	172(7)	129(6)	22(3)
C(22A)	91(3)	102(3)	75(3)	1(2)	28(2)	20(2)
Cl(1A)	186(7)	104(4)	118(6)	28(4)	68(4)	-15(4)
Cl(2A)	76(4)	203(12)	82(5)	-19(5)	-17(3)	55(5)
Cl(3A)	61(4)	109(5)	82(4)	-7(3)	34(3)	19(3)

### 5.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von **69** (Archivnummer M1515)

Ein geeigneter Kristall wurde durch langsames Abkühlen einer Lösung von **69** in Ethanol erhalten.

*Kristallografische Daten:* Summenformel = C<sub>18</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub>;  $M = 252.26$ ; monoclin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 8.427(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.872(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.911(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00(2)^\circ$ ,  $\beta = 98.76(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1226.0(6) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho (\text{ber.}) = 1.367 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0.082 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 520$ .

*Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan,  $\Theta_{\min} = 2.48$ ,  $\Theta_{\max} = 28.05$ , Kristallgröße  $0.53 \times 0.23 \times 0.23 \text{ mm}$ , maximale Messzeit 90 s,

Temperatur 293(2) K, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 2056 gemessene Reflexe, 1914 unabhängige Reflexe.

Strukturlösung: SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93,  $R1 = 0.0418$ ,  $wR2 = 0.1065$  für  $I > 2\sigma I$ ;  $R1 = 0.0635$ ,  $wR2 = 0.1245$  für alle Daten.

Maximale bzw. minimale Restelektronendichte: 0.131 bzw. -0.125 e Å<sup>3</sup>.

**Tab. 16** Atomkoordinaten Verbindung **69**.

Atom	x	y	z	U (eq)
N(1)	392(3)	354(2)	2728(1)	75(1)
N(2)	4480(3)	3852(3)	-1137(2)	82(1)
C(1)	2452(2)	-936(2)	-301(1)	43(1)
C(2)	1855(2)	-756(2)	521(1)	42(1)
C(3)	1197(2)	-1845(2)	898(1)	51(1)
C(4)	1143(3)	-3105(2)	447(2)	60(1)
C(5)	1729(3)	-3276(2)	-354(2)	60(1)
C(6)	2425(2)	-2177(2)	-759(1)	51(1)
C(7)	3094(3)	-2176(3)	-1571(2)	63(1)
C(8)	3733(3)	-1019(3)	-1865(1)	64(1)
C(9)	3753(3)	230(3)	-1393(1)	56(1)
C(10)	3095(2)	266(2)	-605(1)	44(1)
C(11)	2125(2)	683(2)	755(1)	41(1)
C(12)	1780(2)	1450(2)	1480(1)	43(1)
C(13)	2168(3)	2828(2)	1536(2)	52(1)
C(14)	2900(3)	3427(2)	875(2)	54(1)
C(15)	3248(2)	2673(2)	136(1)	47(1)
C(16)	2876(2)	1301(2)	74(1)	42(1)
C(17)	1002(3)	843(2)	2174(2)	52(1)
C(18)	3958(3)	3324(2)	-568(2)	57(1)

**Tab. 17** Anisotropic displacement parameters Verbindung **69**.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	85(2)	86(2)	60(1)	13(1)	32(1)	6(1)
N(2)	91(2)	82(2)	78(2)	18(1)	28(1)	-22(1)
C(1)	42(1)	47(1)	41(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C(2)	41(1)	42(1)	43(1)	3(1)	6(1)	0(1)
C(3)	53(1)	51(1)	50(1)	6(1)	10(1)	-2(1)
C(4)	64(2)	44(1)	70(2)	5(1)	7(1)	-5(1)
C(5)	63(1)	46(1)	69(2)	-7(1)	-1(1)	2(1)
C(6)	51(1)	54(1)	46(1)	-7(1)	1(1)	7(1)
C(7)	65(2)	71(2)	51(1)	-13(1)	4(1)	13(1)
C(8)	60(2)	95(2)	39(1)	-4(1)	13(1)	16(1)
C(9)	50(1)	72(2)	46(1)	8(1)	10(1)	5(1)
C(10)	41(1)	54(1)	37(1)	2(1)	8(1)	4(1)
C(11)	38(1)	44(1)	40(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C(12)	43(1)	47(1)	42(1)	3(1)	11(1)	2(1)
C(13)	54(1)	49(1)	52(1)	-6(1)	9(1)	3(1)
C(14)	55(1)	41(1)	65(1)	2(1)	7(1)	-4(1)
C(15)	41(1)	48(1)	51(1)	9(1)	7(1)	-4(1)
C(16)	38(1)	46(1)	41(1)	4(1)	6(1)	1(1)
C(17)	58(1)	55(1)	45(1)	1(1)	14(1)	7(1)
C(18)	55(1)	56(1)	62(1)	11(1)	12(1)	-9(1)



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Beck, S. Kamenzin, A. Leverenz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1498 - 1505.
- [2] D.J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637 - 651.
- [3] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 693 - 710.
- [4] J. Zyss, D.S. Chemla, J.F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 4800 - 4811.
- [5] E. Hernandez, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 919 - 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 882 - 884.
- [6] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1953**, 50, 64 - 68.
- [7] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042 - 2043.
- [8] W. Helfrich, W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229 - 231.
- [9] C. W Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913 - 915.
- [10] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1489 - 1491.
- [11] S. Janietz, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2453 - 2455.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121 - 128.
- [13] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, 51, 383 - 389.
- [14] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982 - 1984.
- [15] H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 661 - 662.
- [16] H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539 - 541.
- [17] M. Berggreen, G. Gustafsson, O. Inganäs, M.R. Anderson, O. Wannerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 488 - 490.
- [18] L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer Verlag, Berlin **1987**, 3 - 23.
- [19] K.P. Butin, I.P. Beletskaya, A.N. Kashin, O.A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 197 - 210.
- [20] R. Sauvetre, D. Masure, C. Chuit, J.-F. Normant, *Synthesis* **1978**, 128 - 130.
- [21] P.L. Brun, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, D.A. Halliday, A. B. Holmes, R.W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 3225 - 3231.
- [22] M.R. Anderson, M. Berggreen, O. Inganäs, G. Gustafsson, J.C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wannerström, *Macromolecules* **1995**, 28, 7525 - 7529.
- [23] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Med.* **1997**, 9, 495 - 500.
- [24] J. P. J. Markham, S.-C. Lo, S. W. Magennis, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2645-2647.
- [25] H. Aziz, Z. D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2180-2182.
- [26] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. Di Marco, J. Kalinowski, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2401-2403.
- [27] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 356, 628 - 630.
- [28] D. R. Baigent, *Synth. Met.*, **1994**, 67, 3 - 10.
- [29] W. Kowalsky, T. Benstem, A. Böhrer, S. Dir, H. H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel, *Adv. Sol. State Phys.* **1999**, 39, 91 - 100.

- 
- [30] M. J. Marsella, D.-K. Fu, T.M. Swager, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 145 - 147.
- [31] T. Kanbara, T. Kushida, N. Saito, I. Kuwayima, K. Kubota, T. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 583 - 586.
- [32] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1006 - 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 977 - 990.
- [33] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357 - 379.
- [34] H.-J. Altenbach, *Nachr. Chem. Techn.* **1988**, 36, 1212 - 1214.
- [35] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2174 - 2182.
- [36] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 1, 9 - 21.
- [37] P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 613 - 632.
- [38] J. K. Stille *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504 - 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508 - 522.
- [39] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 434 - 442.
- [40] M. Miyaura, K. Yamada, H. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972 - 980.
- [41] A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 26, 2711 - 2715.
- [42] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457 - 2483.
- [43] M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158 - 163.
- [44] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 669 - 679.
- [45] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340 - 348.
- [46] T. J. J. Müller, *Dissertation*, Universität München, **1992**.
- [47] H. J. Mair, *Dissertation*, Universität München, **1995**.
- [48] O. Freundel, *Dissertation*, Universität München, **1996**.
- [49] D. Loyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 496 - 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 459 - 467.
- [50] R. M. Wagner, C. Jutz, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2975 - 2983.
- [51] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1988**.
- [52] A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2917 - 2919
- [53] S. Patai, *Iminium salts in organic chemistry*, Part 2, John Wiley & Sons Interscience Publication, New York, **1979**.
- [54] R. Paetzold, M. Reichenbacher, K. Appenroth, *Z. Chem.* **1981**, 21, 421 - 430.
- [55] S. Patai, *The chemistry of amidines and imidates*, John Wiley & Sons, Interscience Publication, London, **1975**.
- [56] F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 412 - 418.
- [57] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 351 - 354:
- [58] R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem* **1987**, 331, 161 - 167:
- [59] A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5000 - 5004:
- [60] D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 496 - 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 459 - 475:
- [61] F. Adams, *Dissertation*, Universität München, **1989**.
- [62] C. Jutz, R. M. Wagner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 299 - 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 315 - 318:
- [63] J. Kucera, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, 32, 1704 - 1711.
- [64] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812 - 3822.
- [65] G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 137 - 148.
- [66] G. Schwarzenbach, K. Lütz, *Helv. Chim. Acta* **1940**, 23, 1139 - 1146.
- [67] L. C. Dorman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 459 - 464.

- 
- [68] C. Barnett, H. P. Cleghorn, G. E. Cross, D. Lloyd, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 93 – 95.
- [69] W. J. Barry, I. L. Finar, E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1095 – 1099.
- [70] C. Barnett, D. R. Marshall, D. Lloyd, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1536 – 1544.
- [71] C. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidl, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2301 – 2318.
- [72] K. Halbritter, W. D. Kerner, C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 68 - 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 62 - 65.
- [73] S. N. Balasubrahmanyam, A. S. Radhakrishna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1388 – 1390.
- [74] D. Lloyd, K. S. Tucker, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 726 – 735.
- [75] J. T. Gupton, S. W. Riesinger, A. S. Shah, J. E. Gall, K. M. Bevirt, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 976 – 980.
- [76] C. Jutz, H. G. Löbering, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 415 - 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 418 – 421.
- [77] R. Knorr, P. Löw, P. Hassel, *Synthesis* **1983**, 785 – 786.
- [78] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, **1990**.
- [79] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [80] E. L. Wehry, L. B. Rogers in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, M. Hercules (Hrsg.), Interscience Publishers, New York, **1966**.
- [81] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1964**.
- [82] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969 - 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 971 – 975.
- [83] W. Rettig, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 398 - 400.
- [84] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- [85] B. M. Krasovitskii, B. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [86] *UV Atlas organischer Verbindungen*, Vol. II, Verlag Chemie, Weinheim **1966**.
- [87] T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 976 – 980.
- [88] A. Camerman, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 636 – 643.
- [89] J. B. Birks, A. A. Kazzaz, T. A. King *Proc. R. Soc. London* **1966**, Ser. A, 291, 556 – 569.
- [90] T. Förster, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 333 - 343.
- [91] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, 1, Springer Verlag, Berlin, **1964**.
- [92] *Römpf Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [93] J. Fabian, H.-U. Wagner, *Programm wPSIN, PPP-Pi-SCF-Singulett-CI*, Version 1997.11, Technische Universität Dresden und Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- [94] W. H. Wright, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 581 – 597.
- [95] I. B. Beriman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2. Auflage, Academic Press, New York und London **1971**.
- [96] B. L. Van Duuren, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 325 – 354.
- [97] T. Kobayashi, S. Nagakura, M. Szwarc, *Chem. Phys.* **1979**, 39, 105 – 110.
- [98] S. Schoof, H. Güsten, C. von Sonntag, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1068 - 1073
- [99] U. Müller, *Dissertation*, Universität Mainz **1993**.
- [100] S. R. Veljkovic, *Trans. Farad. Soc.* **1957**, 53, 1181 – 1185.
- [101] I. B. Beriman, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3085 – 3093.

- 
- [102] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York **1991**
- [103] R. Fittig, F. Gebhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 2141.
- [104] R. Fittig, H. Liepmann, *Liebigs Ann.* **1880**, *200*, 131 – 143.
- [105] G. Goldschmiedt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1 - 64.
- [106] M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessner, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Bredas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2281 – 2284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2209 - 2212.
- [107] C. F. H. Allen, J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 845 – 854.
- [108] J. T. Craig, M. D. W. Robins, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2237 – 2245.
- [109] B. F. Plummer, L. K. Steffen, T. L. Braley, W. G. Reese, K. Zych, G. Van Dyke, B. Tulley, *J. Am Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11542 – 11551.
- [110] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773 – 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779 – 785.
- [111] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477 – 500.
- [112] H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.*, **1969**, *119*, 2373 – 2376.
- [113] K. Fritsche, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 2275- 2286.
- [114] N. Campbell, R. S. Gow, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1555 – 1559.
- [115] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641.
- [116] I. B. Beriman, H. O. Wirth, O. J. Steingraber, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 318.
- [117] H. G. Rule, S. B. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1937**, *2*, 1761 – 1763.
- [118] O. Wörz, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. Teil B* **1969**, *24*, 381.
- [119] S. Kirstein, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 4460.
- [120] H. Langhals, J. Karolin, B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name:	Markus Norbert Kunze
Geburtsdatum und -ort:	26.11.1968, Rothenburg ob der Tauber

## Berufserfahrung

seit 07/2001	Software Ingenieur, sd&m AG München
11/1995 – 12/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der LMU München
11/1987 – 06/1989	Zivildienst

## Ausbildung

05/1999 – 11/2004	Promotion unter Anleitung von Prof. H. Langhals
01/2001 – 06/2001	Informatik-Ausbildung <i>Sidestep</i> sd&m AG und Technische Universität München
11/1995 – 04/1999	Promotion unter Anleitung von Prof. R. Gompper
10/1989 – 10/1995	Studium der Chemie, LMU München Abschluss: Diplom-Chemiker, Note 1,4
1978 – 1987	Gymnasium Moosach, München Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Note 2,1